VERGLEICH DER RAMANSPEKTREN VON SUBSTANZEN IN FLÜSSIGER UND FESTER PHASE

Jochim Varchmin

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546019_0056

Vergleich der Ramanspektren von Substanzen in flüssiger und fester Phase

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Jochim Varchmin
aus München

1 9 6 7

DISSERTATIONSDRUCK - S C H Ö N - München 23, Belgradstr. 11

UNIV. LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Moser

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 31.5.1967

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	6
2. Experimentelle Anordnung	10
2.1. Die Lichtquellen	11
2.2. Flüssigkeitsstreurohr	12
2.3. Kristallpulverküvette für Messungen bei tiefen Temperaturen	12
2.4. Spektrograph und photoelektrische Registrierung	13
2.5. Spektrale Empfindlichkeit	14
3. Die Auswahl der Substanzen	16
4. Absolute Intensitätsänderungen der Ramanlinien beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase	18
4.1. Meßverfahren	18
4.2. Meßprogramm	20
4.2.1. Auswahl der Substanzen und Lösungsmittel	21
4.2.2. Meßergebnisse an einer Mischung von Benzol und Naphthalin	22
4.2.3. Meßergebnisse an einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Naphthalin	24
4.3. Fehlerbetrachtung	25
4.4. Ansatz für eine Begründung der absoluten Intensitätsänderungen beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase	25
4.4.1. Das erregende Feld in einer Flüssigkeit	26
4.4.2. Das erregende Feld im Kristall	30
4.4.3. Zusammenfassung	32

Seite

5. Relative Intensitätsänderungen 33

5.1. Meßverfahren 33
5.2. Das Problem der Normierung 33
5.3. Meßergebnisse 34
5.3.1. Ramanspektrum von Naphthalin 34
5.3.2. Ramanspektrum von Benzol, C_6H_6 37
5.3.3. Ramanspektrum von Tetrachloräthylen, C_2Cl_4 39
5.3.4. Ramanspektrum von Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 41
5.3.5. Ramanspektrum von Methylenchlorid, CH_2Cl_2 43
5.3.6. Ramanspektrum von Chloroform, $CHCl_3$ 45
5.3.7. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität von Ramanlinien in flüssigem Naphthalin 47

5.4. Mögliche Begründungen der relativen Intensitätsverschiebungen beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase 48
5.4.1. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von Ramanlinien 49
5.4.2. Die Molekülschwingungen im anisotropen Kristall 51
5.4.3. Hinweis für eine Anwendung der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK auf kondensierte Systeme 53

5.5. Diskussion der Meßergebnisse 54
5.5.1. Naphthalin 54
5.5.2. Benzol 56
5.5.3. Tetrachloräthylen 56
5.5.4. Tetrachlorkohlenstoff 57
5.5.5. Methylenchlorid 57
5.5.6. Chloroform 58

Seite

6. Wellenzahlverschiebungen 59

6.1. Experimentelle Methode zur Wellenzahlbestimmung 59
6.2. Meßergebnisse 62
6.2.1. Naphthalin, $C_{10}H_8$ 62
6.2.2. Benzol, C_6H_6 63
6.2.3. Tetrachloräthylen, C_2Cl_4 63
6.2.4. Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 64
6.2.5. Methylenchlorid, CH_2Cl_2 64
6.2.6. Chloroform, $CHCl_3$ 65
6.3. Mögliche Begründungen für Frequenzverschiebungen 65
6.3.1. Änderung der Rotationsisomerie 66
6.3.2. Auftreten verbotener Linien im Kristall 66
6.3.3. Kristallgitter-Kombinationsschwingungen 66
6.3.4. Die Wirkung der zwishhenmolekularen Kräfte im Kristall 67
6.3.5. Aufhebung von Linienentartungen 70
6.4. Diskussion der Meßergebnisse 70
6.4.1. Naphthalin 70
6.4.2. Benzol 72
6.4.3. Tetrachloräthylen 72
6.4.4. Tetrachlorkohlenstoff 72
6.4.5. Methylenchlorid 73
6.4.6. Chloroform 74
6.5. Zusammenfassung 74

7. Zusammenfassung 75

8. Literaturverzeichnis 77

1. Einleitung

In der Ramanspektroskopie werden die Substanzen gewöhnlich in dem Aggregatzustand untersucht, in dem sie bei Zimmertemperatur vorliegen. Die Folgerungen, die aus diesen Messungen im allgemeinen gezogen werden, gelten jedoch nur für voneinander unabhängige Moleküle. Es ist daher notwendig, die Voraussetzungen zu prüfen, unter denen diese Verallgemeinerungen zulässig sind, also den Einfluß des Aggregatzustandes auf die Ramanspektren zu untersuchen.

Der Vergleich der Ramanspektren von Substanzen, die in zwei Phasen untersucht sind, kann darüber hinaus über die Wirkung von zwischenmolekularen Kräften, über das für den Streuvorgang effektiv wirksame Feld am Molekül und über die Rotation von Molekülen Aufschlüsse geben. Es können weiterhin spezielle Strukturfragen geklärt werden, weil im Festkörper entartete Linien oft getrennt erscheinen oder Molekülsymmetrien sich beim Phasenwechsel ändern und damit Hinweise auf Zuordnungen geben.

Die Veränderung des Ramanspektrums bei einem Phasenübergang kann durch folgende Meßgrößen charakterisiert werden:

a. Verschiebung von Wellenzahlen.
b. Änderung der absoluten Intensität, d.h. der bei gleicher Erregerstrahlung von jedem Molekül in den verschiedenen Phasen unterschiedlich gestreuten Intensität.
c. Relative Intensitätsänderungen der einzelnen Ramanlinien innerhalb des Spektrums einer Substanz in verschiedenen Phasen.
d. Depolarisationsgradänderungen.
e. Änderung der Halbwertsbreiten der Ramanlinien.

Über die Änderungen beim Wechsel von der gasförmigen zur flüssigen Phase hat in letzter Zeit z.B. SOKOLOVSKAYA /88 - 91/ zahlreiche Messungen veröffentlicht. Daneben ist in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten über den Vergleich von Ramanspektren in fester und flüssiger Phase erschienen. Der größte Teil davon befaßt sich mit Wellenzahlverschiebungen, da diese am leichtesten zu messen sind. So haben MAKLAKOV und Mitarbeiter /58, 59/ Chloroform und Bromoform und ihre deuterierten Verbindungen in beiden Phasen miteinander verglichen. Sie registrieren eine große Zahl von Linienaufspaltungen und Wellenzahlverschiebungen und führen die auftretenden Effekte auf "Resonanz-Wechselwirkungen" in den Elementarzellen der Kristalle zurück.

ITO /35 - 42/ hat Chlor-, Brom- und Jodderivate des Methan sowie Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff untersucht und stellt einen umfangreichen Katalog von Wellenzahlverschiebungen beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase auf. Das Schwergewicht seiner Untersuchungen liegt dabei auf der Beobachtung von Wellenzahlaufspaltungen, die der Autor mit der Aufhebung von Entartungen (bei Methyljodid und -bromid /37, 39/), mit dem Einfluß des Kristallfeldes (bei Cyclohexan /41/) und mit Symmetrieänderungen (bei Schwefelkohlenstoff /39/) begründet.

Messungen von Intensitätsänderungen sind bisher nur unter sehr speziellen Geschichtspunkten durchgeführt worden. So untersucht z.B. BOBROW /8/ Moleküle (Diphenyl, Transstilben, Toluol), die beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase Symmetrie- und Konjugationsänderungen und damit auch relative Ramanintensitätsänderungen aufweisen.

DAHL und TROWBRIDGE /17/ klären mit Messungen von relativen Intensitätsänderungen die Struktur des Mischungsverhältnisses von Chlorheptoxyd und Perchlorsäure in den beiden Aggregatzuständen auf.

Die Arbeiten über Halbwertsbreiten von Ramanlinien /81, 82, 102/ haben bisher im wesentlichen gezeigt, daß die Linien im Festkörper sehr viel schmäler werden. Quantitative Begründungen fehlen bis jetzt. RAKOV /81, 82/ fand, daß im Festkörper eine gleiche Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten vorliegt wie in der Flüssigkeit.

Über absolute Intensitätsänderungen und Depolarisationsgradänderungen beim Phasenübergang flüssig-fest liegen noch keine Arbeiten vor. Daneben fehlen auch bei den Arbeiten, die sich mit Wellenzahlverschiebungen befassen, systematische Zusammenstellungen und das Aufzeigen von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten.

Mit der Verbesserung der Aufnahmetechnik für Ramankristallpulverspektroskopie (s. z.B. /67, 69/) und der dadurch gegebenen Möglichkeit, photoelektrische Intensitätsmessungen an Ramanspektren von Festkörpern durchführen zu können, sind neue Impulse für die Untersuchung von Ramanspektren beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand gegeben worden. Zudem wurde vor kurzem von GANDINI /28/ und PERZL /76/ ein Verfahren angegeben, das gestattet, auch absolute Streukoeffizienten von Ramanlinien bei feinkristallinen Substanzen - sie werden im folgenden immer Kristallpulver genannt - zu messen. Für Intensitäts- und Wellenzahlmessungen von Raman-Festkörperspektren erscheint es deshalb günstig, statt der lichtschwachen Einkristallspektren Kristallpulverspektren zu verwenden. Man ist neben dem erheblichen Intensitätsgewinn zudem unbeschränkter in der Substanzauswahl, da die oft schwierige Präparation von Einkristallen entfällt. Freilich muß bei der Verwendung von Kristallpulvern auf Depolarisationsgradmessungen verzichtet werden. Auch Messungen des Linienprofils dürften nur bei ganz wenigen intensiven Linien des Kristallpulverspektrums möglich sein.

Für die vorliegende Arbeit wurde daher die Aufgabe gestellt, den Phasenübergang flüssig-fest an Hand eines Vergleichs des Flüssigkeits- und Kristallpulver-Ramanspektrums verschiedener Substanzen zu untersuchen. Hierzu war es zunächst notwendig, geeignete Substanzen durch Vorversuche auszuwählen, an diesen dann möglichst genau die Verschiebungen der Wellenzahlen sowie die absoluten und relativen Intensitätsänderungen möglichst vieler Ramanlinien beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase zu messen und die Ergebnisse zu deuten.

2. Experimentelle Anordnung

Die Untersuchung der Substanzen im flüssigen und feinkristallinen Zustand muß in zwei verschiedenen Anordnungen durchgeführt werden. Da die ausgewählten Substanzen (s. Abschnitt 3) bis auf eine Ausnahme (Naphthalin) bei Zimmertemperatur flüssig sind, konnte die Messung des Flüssigkeits-Ramanspektrums in einer normalen Ramanapparatur erfolgen: Die Flüssigkeit wird in ein zylindrisches Streurohr gefüllt, das von einem Filter umschlossen ist und allseitig von einem wendelförmigen Hg-Niederdruck-Brenner beleuchtet wird. Die Messung des Kristallpulverspektrums muß hingegen bis auf eine Ausnahme (Naphthalin) in dieser Arbeit mit abgekühlter Substanz erfolgen. Für eine solche Messung gibt es aus der Literatur verschiedene Vorschläge. So behält ITO /35 - 42/ auch bei tiefen Temperaturen die gleiche Anordnung bei, wie er sie für Flüssigkeiten verwendet: Ein durchsichtiges Dewargefäß ist von zwei Mänteln umgeben, von denen das äußere der Isolierung, das innere der Aufnahme der Kühlflüssigkeit dient. BAZHULIN /3/ läßt die Flüssigkeit in einer Kegelküvette einfrieren und bildet die Kegelküvette auf den Spektrographenspalt ab. CRAIG und OVEREND /16/ benutzen die Methode von ITO, führen aber von der Vorderseite des Streurohres zum Spektrographen einen Lichtleiter.

Vorversuche mit diesen Methoden ergaben in allen Fällen einen sehr hohen Spektrenuntergrund, der sich durch die Veränderung der Substanzschichtdicke und die Abbildung nicht beeinflussen läßt.

Es wurde deshalb für die vorliegende Arbeit eine Methode entwickelt, die auf der Grundlage der Tablettenmethode nach SCHRADER /84/, die sich in der Kristallpulverspektroskopie bewährt hat, aufgebaut ist: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird hierzu in eine spezielle, kühlbare Küvette gefüllt, die von der einen Seite mit einem Niederdruckbrenner beleuchtet und deren andere Seite auf den Spektrographenspalt abgebildet wird.

2.1. Die Lichtquellen

Die Erregung der Ramanspektren der Flüssigkeiten erfolgte durch einen wendelförmigen Hg - Niederdruckbrenner (Typ RQ 1500 der Quarzlampengesellschaft Hanau). Seine Eigenschaften sind in /31/ ausführlich beschrieben.

Zur Ausleuchtung der Kristallpulver wurde eine Hg - Niederdrucklampe (s.Abb. 1) mit einem Brennfleck hoher Leuchtdichte verwendet. Dieser Brenner wurde in der Institutswerkstatt hergestellt.

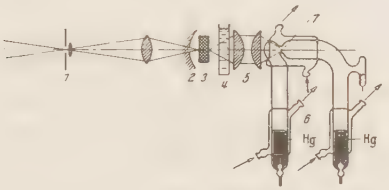

Abbildung 1: Hg-Niederdruckbrenner zur Anregung von Kristallpulvern
1-Spektrograph;2-durchbohrter Hohlspiegel;
3-Substanztablette;4-Filter;5-Kondensor
6-Brenner;7-Einschnürung im Entladungsweg

Die Einschnürung im Entladungsweg wird durch lichtstarke Kondensoren auf die Substanz abgebildet. Diese Methode wurde von STIELER /67/ entwickelt und von MULSER /69/ näher untersucht und verbessert. Sie hat sich in der Kristallpulverspektroskopie sehr gut bewährt.

2.2. Flüssigkeitsstreurohr

Um Flüssigkeiten zwischen 20° und 95° C zu spektroskopieren, wird das Streurohr mit einem Mantel umgeben, durch den thermostatisierte Filterflüssigkeit (KNO_2-Lösung) gepumpt wird. Bis 80° C läßt sich das Kühlwasser der Lampe ebenfalls auf die jeweilige Meßtemperatur einstellen. Dadurch werden die Temperaturschwankungen im Streurohr, welche mit einem Thermoelement kontrolliert wurden, sehr gering (+0,1° C).

Das Streurohr wird aus Intensitätsgründen ohne Abbildung vor den Spektrographenspalt gestellt.

2.3. Kristallpulverküvette für Messungen bei tiefen Temperaturen

Zur Messung an Kristallpulvern bis zu Temperaturen von -180° C wurde eine zylindrische Anordnung benutzt, wie sie in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Der innerste Teil besteht aus einem Hohlraum, in den Substanzküvetten von 20 mm Durchmesser und 15 bis 90 mm Länge eingeschoben werden können. Die Küvetten sind Glasrohre, die mit parallelen Glasscheiben an beiden Enden zugeschmolzen sind und im vorderen Teil einen Einfüllstutzen haben, in den Substanz nachgefüllt und ein Thermoelement eingeführt werden kann. Den Hohlraum umschließt ein wärmeleitendes Messingrohr, das für den Einfüllstutzen geschlitzt ist. Die Substanzküvette und das Rohr werden von einem Kühlmantel aus Messing umhüllt, durch den mit Kohlensäureeis temperierter Alkohol oder flüssige Luft gepumpt wird. Um den Kühlmantel ist zur Isolierung eine 5 cm dicke Styroporschicht gelegt; sie wird von einem Metallmantel zusammengehalten, der an der einen Seite verlötet und auf der anderen Seite durch einen abschraubbaren Deckel und eine Gummidichtung verschlossen ist.

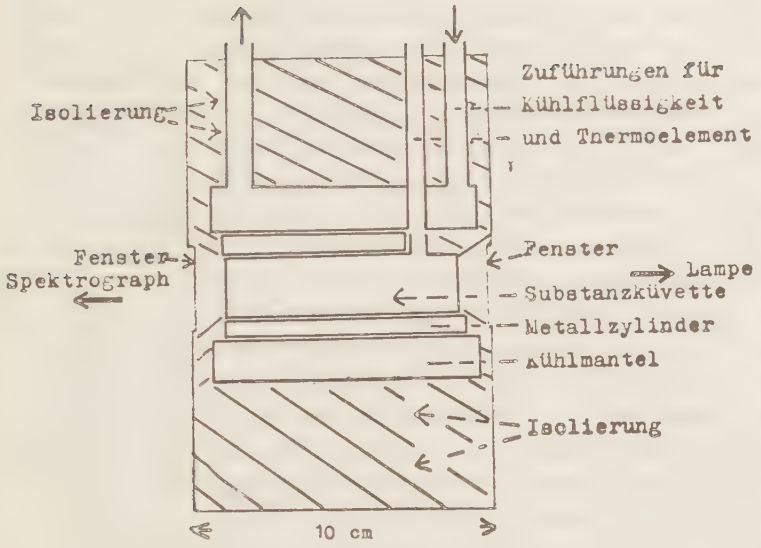

Abb. 2: Kühlküvette

Vor jeder Messung wird die gesamte Kühlanordnung ausgeheizt, verschlossen und dann erst abgekühlt, so daß innen an den Fenstern kein Wasser kondensieren kann. Während der Messung werden die Fenster von außen mit Warmluft angeblasen, damit sie nicht vereisen.

Analog zur normalen Kristallpulver-Teblettenanordnung wird die eine Seite der Substanzküvette beleuchtet, die andere auf den Spektrographenspalt abgebildet. Die Länge der Substanzküvette wird dabei so gewählt, daß das Verhältnis von Untergrund zu Signal optimal liegt.

2.4. Spektrograph und photoelektrische Registrierung

Die Aufnahme der Flüssigkeits- und Kristallpulverspektren erfolgte mit dem GH-Universal-Spektrographen der Firma Optische Werke Steinheil-Söhne, München. Er besitzt drei Glasprismen und hat bei der Linie Hg-e mit

einer Kamerabrennweite von 640 mm eine Lineardispersion von 45 cm^{-1}/mm. Die Kollimatorbrennweite beträgt 195 mm, die Breite des Eingangsspalts wird bei einer effektiven Höhe von 8 mm im allgemeinen auf 30μ, die des Ausgangsspaltes auf 90μ eingestellt, was im Bereich der Hg-e-Linie 4,2 cm^{-1} (0,8 Å) entspricht.

Die Schwankungen des Erregerlichts werden mit einer Verhältnisschaltung kompensiert. In dieser Anordnung wird die Hochspannung (1100 - 1600 V) des Meßmultipliers (Typ E.M.I. 6094 A) von einem Netzgerät (Typ NU 1250) der Firma Nucleonic mit einer Konstanz von 0,01 % und die Spannungen (800 - 1000 V) für den Vergleichsmultiplier (Typ 1 P 28, RCA) von einem Netzgerät (Typ NSHRS) der Firma Knott mit einer Konstanz von 0,05 % geliefert. Die Ströme des Vergleichs- und Meßmultipliers werden von je einem Gleichstromverstärker (Fa. Steinheil, Typ VME), der von einem Netzgerät (Fa. Steinheil, Typ SMV) mit je 300 V versorgt wird, vervielfacht. Der Meßstrom wird mit einem Potentiometerschreiber der Firma Rohde und Schwarz (Enograph- G, Typ ZSG - BN 18532), der für diese spezielle Funktion etwas umgebaut war, registriert.

2.5. Spektrale Empfindlichkeit

Die spektrale Empfindlichkeit der Anordnung wurde mit einer Wolframbandlampe der Firma Osram (Typ Wi 16) bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist in /31/ und /69/ gegeben. Gleichung (1) beschreibt die Strahlungsleistung E der Wolframbandlampe:

$$(1)\quad E_\lambda = \text{const.}\ \lambda^{-5}\ (d^{hv/kT} - 1)^{-1}\ e(\lambda,T)\frac{\partial\lambda}{\partial x}$$

dx bedeutet die Ausgangsspaltbreite, $\frac{\partial\lambda}{\partial x}$ wird der Dispersionskurve entnommen. Die Temperatur T konnte dem Prüfschein der PTB Braunschweig für verschiedene Stromstärken der Lampe entnommen werden, das Emissionsvermögen e (λ,T) den Tabellen von ORNSTEIN /74/. Die

übrigen Buchstaben haben die in der Physik übliche Bedeutung. (λ - Wellenlänge, ν - Frequenz, h - Wirkungsquantum, k - Boltzmannfaktor).

In der Abb. 3 ist die reziproke spektrale Empfindlichkeit σ^{-1}, das Verhältnis der registrierten zur berechneten Strahlungsleistung dargestellt. Die Konstante in (1) wurde so gewählt, daß bei 1000 cm^{-1} beide Strahlungsleistungen gleich waren. Die spektrale Empfindlichkeit ist zu Beginn, in der Mitte und am Schluß der Messungen bestimmt worden, da geringe Multiplier- oder Justieränderungen den Verlauf der spektralen Empfindlichkeit beeinflussen können.

In Abb. 3 ist das letzte Meßergebnis wiedergegeben, mit dem die meisten Ergebnisse korrigiert wurden. Die Genauigkeit, mit der die spektrale Empfindlichkeit bestimmt werden kann, beträgt 4 %.

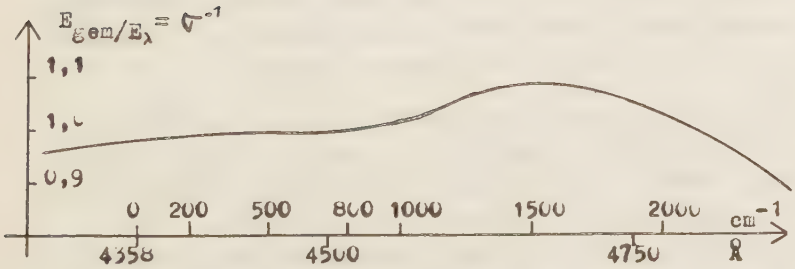

Abb. 3: Die reziproke spektrale Empfindlichkeit

3. Die Auswahl der Substanzen

Für die Auswahl der Substanzen mußten folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

a. Der mögliche Meßbereich zur Aufnahme der Ramanspektren liegt zwischen -180° C (Kühlung mit flüssiger Luft) und +95° C (Siedetemperatur der Filterflüssigkeit). Alle zu messenden Substanzen müssen innerhalb dieses Temperaturbereichs in zwei Phasen vorliegen.

b. Die Kenntnisse über die zu messenden Substanzen sollten möglichst umfassend sein, damit eine weitgehende Interpretation der Meßergebnisse möglich wird. Wie sich aus dem folgenden noch ergibt, ist dazu vor allem die Kenntnis der Zuordnung nötig. Außerdem soll das Infrarotspektrum, die Kristallklasse und die Zahl der Moleküle in der Einheitszelle bekannt sein. Die beiden letzten Forderungen konnten nur in wenigen Fällen erfüllt werden, da Substanzen, die bei Zimmertemperatur flüssig vorliegen, kristallographisch kaum untersucht sind.

c. Da Intensitäten miteinander verglichen werden sollen, müssen die Spektren in beiden Aggregatzuständen gut registrierbar sein, d.h. es müssen mehrere Ramanlinien meßbar sein, deren Intensität sich mit einer Genauigkeit von mindestens 20 % messen lassen.

Die im Substanzkatalog der Monographie von HERZBERG /33/ aufgeführten Moleküle wurden bezüglich dieser Bedingungen geprüft. Von siebzehn ausgewählten Substanzen wurden Ramanspektren in beiden Phasen aufgenommen. Dabei zeigte es sich, daß die sonst geeigneten Brom- und Jodderivate des Äthan und Methan gegen die starke Quecksilberbestrahlung nicht beständig genug sind, um länger dauernde Intensitätsmessungen durchzuführen. Die ausgewählten Alkohole ergaben dagegen im festen Zustand ein zu schwaches Spektrum, da die Korngröße der Kristalle,

welche bei der Ramankristallpulvermethode weitgehend die Linienintensität bestimmt, nur wenig beeinflußt werden konnte. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Substanzen als Flüssigkeit in die Meßküvette gefüllt und bis unter den Festpunkt abgekühlt werden müssen; dabei ergibt sich bei den Alkoholen eine besonders feinkörnige Kristallisation, für die es nicht möglich ist, eine geeignete Küvettenlänge - sie hätte sehr kurz sein müssen - für ein brauchbares Spektrum zu finden. Außerdem ergaben sich wegen des hohen Ausdehnungskoeffizienten Hohlräume in der kristallisierten Substanz, die ebenfalls die Bedingungen für die Aufnahme der Kristallpulverspektren verschlechterten.

Bei Essigsäure konnte die Zuordnung nicht hinreichend genau geklärt werden, bei Ameisensäure konnten nur vier, bei Schwefelkohlenstoff nur zwei Ramanlinien mit genügender Genauigkeit registriert werden, so daß auf die weitere Analyse dieser Substanzen verzichtet wurde.

Nach dem Ausscheiden dieser Substanzen blieben noch sechs übrig, an denen die endgültigen Messungen durchgeführt wurden; es sind Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachloräthylen, Benzol und Naphthalin.

4. Absolute Intensitätsänderungen der Ramanlinien beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase

4.1. Meßverfahren

Absolute Intensitätsmessungen von Ramanlinien der gleichen Substanz sind bisher noch nicht publiziert. In beiden Phasen sind jedoch Methoden angegeben worden, um den absoluten Streukoeffizienten von Ramanlinien zu messen. Es ist daher zunächst zu prüfen, ob diese Verfahren nicht auf einen Vergleich der Intensitäten von Ramanlinien zwischen fester und flüssiger Phase angewandt werden können.

Geht man von der Spektroskopie der Flüssigkeiten aus, so könnte an einen Vergleich über einen äußeren Standard gedacht werden, indem die beiden zu vergleichenden Substanzen in gleichen Streurohren hintereinander gemessen werden. Diese Methode läßt sich jedoch auf den Vergleich einer Substanz in zwei Aggregatzuständen nicht übertragen, da für die Substanz als Kristallpulver völlig andere Ausleuchtungsbedingungen gelten als für die gleiche Substanz in der flüssigen Phase.

Andererseits werden die Intensitäten der Ramanlinien zweier Kristallpulver miteinander verglichen, indem die Abhängigkeit der Intensitäten von der Tablettendicke bestimmt wird (vgl. /28/ u. /68/). In Vorversuchen wurde angestrebt, diese Methode auf den Vergleich zwischen Flüssigkeit und Kristallpulver zu übertragen. Dafür wurden die Flüssigkeiten durch Raman-inaktive Zusätze in stark lichtstreuende Emulsionen verwandelt, und verschiedene Streurohrlängen mit der in Abschnitt 2.1. beschriebenen Brennflecklampe analog zur Tablettenmethode durchstrahlt. Die Methode erwies sich jedoch als ungeeignet, weil die Küvetten eine Länge von 3 bis 9 cm haben mußten, um ein optimales Verhältnis der Ramanlinienintensität zum Untergrund zu erhalten. Damit konnte jedoch die Voraussetzung der überall isotropen Ausleuchtung nicht erfüllt

werden, da auf den ersten Zentimetern der Küvette noch eine Vorzugsrichtung der Strahlung existierte.

Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Messung der Ramanintensitäten von Kristallpulvern bei tiefen Temperaturen. Die tiefgekühlten Kristallpulver ließen sich nicht pressen, was zur Folge hatte, daß man, um den Untergrund herabzudrücken, lange Küvetten benötigte. Außerdem läßt sich die Kristallisation beim Abkühlen nur wenig beeinflussen, so daß die Körnigkeit, die weitgehend die Ramanintensität bestimmt, jedes Mal etwas verschieden ausfiel. Daher treffen die Voraussetzungen für die Anwendung der Methode zur Bestimmung des absoluten Streukoeffizienten für Kristallpulver (s. /28/), die bei normalen Kristallpulvern ohne weiteres erfüllt werden können - gleiche Körnigkeit bei allen Tabletten und isotrope Strahlung in der Tablette -, hier nicht mehr zu.

Damit lassen sich alle bisher verwendeten Methoden zum Intensitätsvergleich von Ramanlinien zweier Substanzen nicht auf den Raman-Intensitätsvergleich einer Substanz in zwei Aggregatzuständen anwenden. Die gestellte Aufgabe konnte daher nur mit einem neuen Verfahren gelöst werden, dessen Prinzip auf der Verwendung eines inneren Standards, nämlich der Mischung der zu untersuchenden Substanzen im Streurohr, beruht.

Die zu untersuchende Substanz liege bei der Meßtemperatur als Kristallpulver vor. Es wird nun eine genau ausgewogene konzentrierte Lösung dieser Substanz in einer Flüssigkeit angesetzt und das Intensitätsverhältnis einer Ramanlinie des Lösungsmittels und einer Ramanlinie der gelösten Substanz gemessen. Nach dieser Messung wird die Lösung durch einen definierten Zusatz des Kristallpulvers übersättigt und im Streurohr eine gleichmäßige Mischung von Kristallpulver und gesättigter Lösung hergestellt. Anschließend wird wieder das Intensitätsverhältnis der gleichen Ramanlinien wie beim

ersten Versuch gemessen. Die Intensität der Ramanlinie setzt sich jetzt aus dem Kristallpulver- und dem gelösten Substanzanteil zusammen. Ändert sich das auf ein Molekül umgerechnete Intensitätsverhältnis bei der zweiten Messung gegenüber der ersten, so muß diese Änderung auf den unterschiedlichen Einfluß der Aggregatzustände zurückgeführt werden.

Bei dieser Methode können zwei prinzipielle Fehler auftreten, die durch weitere Versuche kontrolliert werden müssen. Einmal ist ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Intensität der Ramanlinien der gelösten Substanz möglich. Ein solcher Effekt kann festgestellt werden, indem das Intensitätsverhältnis nicht nur bei der gesättigten Lösung, sondern bei verschiedenen Konzentrationen der Substanz im Lösungsmittel gemessen wird und sich kein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Intensitätsverhältnis ergibt.
Zweitens muß geprüft werden, wie weit die für alle Messungen mit dem inneren Standard voràusgesetzte gleiche Ausleuchtung für die beiden Vergleichssubstanzen vorliegt. Haben sie unterschiedlichen Brechungsindex, so wird wegen der Totalreflexionen an den Kristalliten die Substanz mit dem größeren Brechungsindex besser ausgeleuchtet und ergibt dadurch eine höhere Ramanintensität (vgl./68/). Dieser Einfluß kann kontrolliert werden, indem die Messungen in mehreren Lösungsmitteln mit möglichst verschiedenem Brechungsindex durchgeführt werden.

4.2. Meßprogramm

Die Messungen müssen demnach nach folgendem Programm durchgeführt werden:
Zunächst muß eine Substanz ausgesucht werden, die bei der Meßtemperatur als Kristallpulver vorliegt und die sich in zwei Lösungsmitteln mit möglichst unterschiedlichem Brechungsindex löst. Substanz und Lösungsmittel

müssen wenigstens eine sehr intensive Ramanlinie besitzen.

Die Substanz wird hintereinander in den Lösungsmitteln mit verschiedenen Konzentrationen bis zur Sättigung gelöst, und das Verhältnis der Intensität der Ramanlinien der gelösten Substanz zu der des Lösungsmittels registriert. Die Messungen können nur ausgewertet werden, wenn die Intensitäten mit der Konzentration linear zunehmen. Ist dies der Fall, so muß mit besonderer Genauigkeit das Konzentrations- und Intensitätsverhältnis bei der gesättigten Lösung festgestellt werden.

Anschließend wird die Lösung übersättigt, und ein völlig gleichmäßiges Gemisch von Kristallpulver und gesättigter Lösung hergestellt. Die Mengen- und Intensitätsverhältnisse werden auch für diesen Fall möglichst genau bestimmt.

4.2.1. Auswahl der Substanzen und Lösungsmittel

Von den in Abschnitt 3 aufgeführten Substanzen kommt für diese Messungen in erster Linie Naphthalin in Betracht, da es bei Zimmertemperatur als Kristallpulver vorliegt und daher den geringsten Meßaufwand erfordert. Als Lösungsmittel wurden Benzol (n = 1,50) und Schwefelkohlenstoff (n = 1,62, s. /106/) ausgewählt, die je eine sehr intensive Ramanlinie bei 992 cm^{-1} bzw. 656 cm^{-1} haben, die sich nicht mit brauchbaren Vergleichslinien des Naphthalins überschneiden.

Weiterhin wurde versucht, diese Untersuchungen auch mit Benzol als Meßsubstanz durchzuführen, wobei bei weniger als -5° C gemessen werden muß. Das läßt sich noch mit dem normalen Streurohr und der gleichen Anordnung wie bei Naphthalin durchführen. Bei den entsprechenden Vorversuchen trat jedoch ein Fehler von etwa 50 % auf. Denn einmal bereitete die Herstellung der übersättigten Lösung große Schwierigkeiten, und zweitens

konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, dessen Referenzlinie intensiv genug war, um den Fehler genügend klein zu halten.

Bei den übrigen Substanzen ergeben sich noch größere Schwierigkeiten, da bei noch tieferen Temperaturen gearbeitet werden muß.

4.2.2. Meßergebnisse an einer Mischung von Benzol und Naphthalin

Die Lösungen wurden etwa eine Stunde vor der Messung in einem Wasserbad auf die Temperatur der Ramanlampe (30° C) gebracht. Dies ist besonders für die gesättigte Lösung wichtig, da die Sättigungskonzentration stark von der Temperatur abhängt.

Es zeigte sich, daß die Intensität der Hg-e-erregten Ramanlinien 1382 cm^{-1} und 1021 cm^{-1} des Naphthalins streng linear mit der Konzentration in Benzol zunehmen (s. Abb. 4 und Tab. 1). Wegen dieser linearen Zunahme ist es möglich, die Konzentration der gesättigten Lösung sehr genau aus den Intensitätsmessungen zu bestimmen.

Tabelle 1

Intensitätsverhältnis der Ramanlinie 992 cm^{-1} des Benzols zu den Ramanlinien 1021 cm^{-1} und 1382 cm^{-2} des Naphthalins in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen

Naphthalinkonzentration (g pro 10 ccm Benzol)	Intensitäten		
	Benzol 992 cm^{-1} (normiert)	Naphthalin 1021 cm^{-1} (Mittel aus je 9 Mess.	1382 cm^{-1}
1	100	4,7	20
2	100	8,8	36
4	100	15,5	78
6	100	21,6	113
9,8 ges. Lösung	100	39,0	187
40,5 kristallin +9,8 gelöst	100	280,0	1410

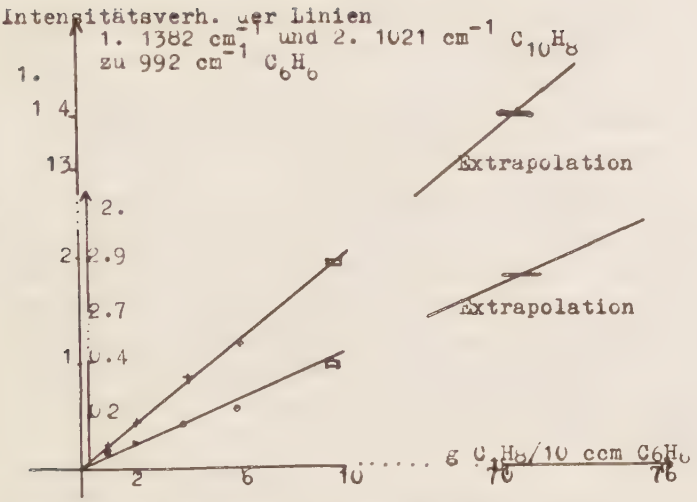

Abb. 4: Intensitätsverhältnis der Ramanlinien 1382 cm^{-1} und 1021 cm^{-1} des Naphthalins und der Linie 992 cm^{-1} des Benzols in Abhängigkeit von der Konzentration des im Benzol gelösten Naphthalin. Die Rechtecke geben die Meßergebnisse für die gesättigten Lösungen an, die parallelen Striche zur Abszisse die Intensitätsverhältnisse, die bei den übersättigten Lösungen gemessen wurden.

Abb. 4 zeigt weiterhin, daß dem Wert 14,1 des gemessenen Intensitätsverhältnisses bei der übersättigten Lösung 70,3 g gelöstes Naphthalin entsprechen. Es befanden sich aber nur 9,8 g gelöstes und 40,5 g kristallines Naphthalin im Streurohr. Zieht man vom Wert 14,1 des Intensitätsverhältnisses den Intensitätsbeitrag des gelösten Naphthalins ab, so ergibt sich, daß 10 g gelöstes Naphthalin bei der Linie 1382 cm^{-1} ein Intensitätsverhältnis zur Lösungsmittellinie von 1,9, 10 g kristallines

Naphthalin dagegen von 3,05 ergeben. Daraus folgt, daß das kristalline Naphthalin eine 1,6 mal größere Intensität als das gelöste Naphthalin streut.

4.2.3. Meßergebnisse an einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Naphthalin

Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses der Ramanlinien 1021 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} des Naphthalins zur Linie 656 cm^{-1} des Schwefelkohlenstoffs verhält sich auch hier streng linear zur Konzentration (s. Tab. 2). Rechnet man nach dem gleichen Verfahren wie in Abschnitt 4.2.2., so ergibt sich für beide Naphthalinlinien, daß das kristalline Naphthalin 1,8 mal stärker als das gelöste Naphthalin streut.

Tabelle 2

Intensitätsverhältnis der Ramanlinie 656 cm^{-1} des Schwefelkohlenstoffs zu den Ramanlinien 1021 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} des Naphthalins in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen

Naphthalinkonzentration (g pro 10 ccm Schwefelkohlenstoff)	Intensitäten (Mittel aus je 6 Messungen)		
	Schwefelkohlenst. 656 cm^{-1} (normiert)	Naphthalin 1021 cm^{-1}	Naphthalin 1382 cm^{-1}
2	100	4,0	19
4	100	8,5	42
6	100	12,0	63
8	100		92
11,1 ges. Lösung	100	22,5	117
38,4 kristallin + 11,1 gelöst	100	165	810

4.3. Fehlerbetrachtung

Der Fehler bei dieser Messung setzt sich im wesentlichen aus der Bestimmung des Gewichtsverhältnisses der gesättigten zur übersättigten Lösung zusammen, wobei vor allem die Herstellung und Bestimmung der übersättigten Lösung Schwierigkeiten bereitete. Reproduzierbare Ergebnisse lassen sich nur dann erzielen, wenn die Kristallpulver eine mittelgroße, gleichmäßige Körnigkeit aufweisen. Sie müssen außerdem langsam und gleichmäßig in das Streurohr geschichtet werden.

Hierzu kommt noch der Fehler, der bei der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse auftritt. Bei der übersättigten Lösung steigt der Untergrund sehr stark an, und die Ramanlinie des Lösungsmittels wird außerordentlich intensitätsschwach.

Insgesamt ergibt sich für die erste Messung (Benzol-Naphthalin) ein Fehler von 30 %, für die zweite Messung (Schwefelkohlenstoff - Naphthalin) von 25 %, da die Intensität der Linie 656 cm^{-1} von Schwefelkohlenstoff intensiver ist als die Linie 992 cm^{-1} des Benzols.

Innerhalb dieses Meßfehlers stimmen die Intensitätsänderungen der Naphthalinlinien 1021 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} für beide Meßreihen gut überein.

4.4. Ansatz für eine Begründung der absoluten Intensitätsänderungen beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase

Im Abschnitt 4.2. wurden Messungen beschrieben, bei denen zum ersten Mal absolute Intensitätsunterschiede, die im Ramanspektrum beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase auftreten, gemessen worden sind. Es finden sich dazu in der Literatur weder experimentelles Vergleichsmaterial noch theoretische Überlegungen, die den gemessenen Wert von etwa 1,6 - 1,8 für das Verhältnis der Streukoeffizienten der Linien 1021 cm^{-1} und

1382 cm^{-1} des Naphthalins zwischen dem festen und flüssigen Zustand begründen könnten. Es soll daher zuerst geprüft werden, wie weit sich Analogien zu dem schon bekannten Unterschied der Ramanintensitäten zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ziehen lassen.

Darüber ist vor kurzem (1965) eine sehr umfassende Arbeit von SOKOLOVSKAYA /91/ erschienen. Sie hat erstmals Substanzen in gasförmigem und flüssigem Zustand mit der gleichen Ramananordnung gemessen und in einem weiten Temperaturbereich die Abhängigkeit der Intensität der Ramanlinien von der Temperatur und dem Aggregatzustand bestimmt. Für die experimentellen Werte wurde jedoch keine vollständige Erklärung gefunden. In einer anderen Arbeit hat WEBER /102/ den Temperaturverlauf der Intensitäten von CCl_4- Ramanlinien gemessen. Es gelang ihm, eine Formel anzugeben, die das Verhalten der Intensitäten für CCl_4 zwischen $-10^{\circ}C$ und $+70^{\circ}$ C richtig wiedergibt.

Im folgenden sollen die Ansätze in den zitierten Arbeiten geprüft, und es soll gezeigt werden, wie sie geändert werden müssen, um die Intensitätsunterschiede zwischen der flüssigen und festen Phase zu erklären. Der Ausgangspunkt hierfür ist das den Streuvorgang auslösende erregende Feld in der Umgebung des streuenden Moleküls.

4.4.1. Das erregende Feld in einer Flüssigkeit

Beim Vergleich zweier Substanzen mit unterschiedlichem Brechungsindex muß zunächst untersucht werden, wie weit die Geometrie der Anordnung auf die Ausleuchtung Einfluß hat.

WOODWARD /104/ hat zuerst darauf hingewiesen, daß die registrierte Intensität mit dem Quadrat des Brechungsindex multipliziert werden muß, da das Licht beim Austritt aus dem streuenden Medium gebrochen und dadurch die Apertur des vom Spektrographen erfaßten Streulichts verringert wird.

Alle übrigen Korrekturen, die mit der Geometrie der Anordnung und Beleuchtung begründet werden - REA /82/ verlangt z.B. eine Multiplikation der erregenden Intensität mit dem Brechungsindex des streuenden Mediums - werden im Experiment nicht bestätigt (s. /91/). Auch ein Einfluß durch den Brechungsindex des Streurohres, wie ihn BERNSTEIN und ALLEN /4/ berechnen, konnte nicht festgestellt werden (s. /91/ u. /102/).

Die Berechnung des erregenden Feldes in der Flüssigkeit geht stets von Modellvorstellungen aus. Am gebräuchlichsten ist dabei der Vorschlag von ONSAGER /73/, der davon ausgeht, daß sich jedes Molekül in der Flüssigkeit ($\varepsilon = n^2$) in einem Hohlraum mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1$ befindet. Für ein äußeres homogenes Feld kann man dann für die Umgebung des Moleküls das Hohlraumfeld C berechnen, zu dem noch das Reaktionsfeld R addiert werden muß. Dies wird bestimmt, indem in den Hohlraum ein fester Dipol mit dem Moment p eingebracht wird, dessen Wirkung auf die Umgebung und die Rückwirkung auf ihn selbst berücksichtigt werden muß. Für das effektive Feld ergibt sich dann:

$$(2)\quad E_{eff} = C + R = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E + \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1) r^3} p$$

E ist dabei das äußere Feld und r der Radius des fiktiven Hohlraums.

PIVOVAROV /77/ stellt den Zusammenhang zwischen dem effektiven Feld und der Ramanintensität her, indem er folgende Definitionen einführt.:

$$(3a)\quad p(q) = \alpha(q)\, E_{eff}(q) \quad \text{und} \quad (3b)\quad p(q) = \alpha_{eff}(q) E$$

q ist die Normalkoordinate der Molekülschwingungen. Bei der Auswertung der Formel (2) ist die Bestimmung des effektiven Hohlraumradius r problematisch. WEBER /102/ schlägt vor, diesen über die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ zu berechnen, welche durch die Formel

(4) $\bar{\alpha} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} r^3$ mit r verknüpft ist.

Das erscheint aber zunächst nicht sinnvoll, weil die Ramanintensität gerade durch die Änderung der Polarisierbarkeit bestimmt wird. Die vollständige Berechnung der Ramanintensität müßte damit auch die Abhängigkeit des effektiven Hohlraumradius von den Kernkoordinaten berücksichtigen. Da diese theoretisch nicht zugänglich ist, muß das Experiment entscheiden, wie brauchbar die obige Näherung ist.

Setzt man in die Gleichung für das effektive Feld die Formeln (3a) und (4) ein, so erhält man den Ausdruck für das Hohlraumfeld, der von SOKOLOVSKAYA /91/ zur Erklärung ihrer Meßergebnisse herangezogen wurde. Der Zusammenhang zwischen der effektiv wirkenden Intensität I_{eff} und der äußeren Intensität I_o ergibt in diesem Fall:

(5a) $I_{eff} = 1/n \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$

Der Faktor 1/n kommt dadurch in die Formel, daß man das erregende Feld in der Flüssigkeit auf das äußere Feld bezieht ($nE_{Fl}^2 = E^2$) (vgl. /102/).

Setzt man in die Formel (2) die Formel für die mittlere Polarisierbarkeit ein und berücksichtigt die Abhängigkeit des Dipolmoments und des effektiven Feldes von den Kernkoordinaten, so erhält man folgendes Ergebnis:

(5b) $\left(\frac{\partial \alpha_{eff}}{\partial q}\right)_o^2 = 1/n \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^4 \left(\frac{2n^2 + 1}{3n^2}\right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_o^2$

Diese Formel beschreibt nach WEBER /102/ in befriedigender Weise das Temperaturverhalten der Ramanlinienintensität von Tetrachlorkohlenstoff im Bereich von -10° C bis $+70^\circ$ C.

ECKARDT und WAGNER /19/ und MIRONE /64/ geben noch eine andere Beziehung zwischen dem effektiven und dem äußeren Feld an, welche zum Teil in besserer Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen steht. Sie verlangen, da der Streuvorgang aus einem Absorptions- und Emissionsprozeß besteht, daß das Quadrat der Formel (5a) für das Verhältnis zwischen I_{eff} und I_o eingesetzt werden muß:

$$(5c) \quad I_{eff} = 1/n \, (n^2 + 2)^4/81 \quad I_o$$

In Abb. 5 sind die graphischen Auswertungen dieser drei Formeln (5a, 5b und 5c) wiedergegeben. Die Kreuze zeigen die Meßergebnisse von SOKOLOVSKAYA /91/, wobei Schwefelkohlenstoff (n = 1,62) wegen seines Werts $I_{eff}/I_o = 7$ nicht eingezeichnet werden konnte.

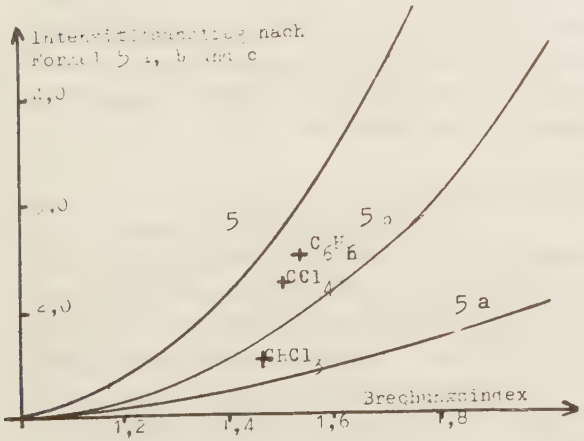

Abbildung 5: Anstieg I_{eff}/I_o der Ramanintensitäten beim Übergang von der gasförmigen (n = 1) in die flüssige Phase (n > 1)

ROHMANN /83/ fand, daß in Mischungen die Meßergebnisse mit den Voraussagen der Formel (5c) befriedigend übereinstimmen. Insgesamt lassen die Meßergebnisse keine bisher eindeutige Entscheidung für eine der drei Formeln zu. Dies mag daran liegen, daß die Voraussetzungen, nach denen die Gleichungen (5a, 5b und 5c) abgeleitet sind, nicht für alle Moleküle und Meßanordnungen erfüllt sind. Insbesondere trifft die Annahme, daß die Moleküle einen durch den effektiven Hohlraumradius gegebenen kugelsymmetrischen Wirkungsbereich haben, nur sehr bedingt bei einigen annähernd kugelförmigen Molekülen zu. Bei linearen Molekülen-wie etwa Schwefelkohlenstoff - kann kaum eine Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen erwartet werden, Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß sich die Moleküle zueinander orientieren ("verwackeltes Kristallgitter") und somit in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls, die ja gerade für den Streuvorgang entscheidend ist, das erregende Feld nicht mehr allein durch makroskopische Größen beschrieben werden kann. Die Ansätze für das innere Feld in Flüssigkeiten müssen deshalb aus Modellen abgeleitet werden, die auf die Struktur und die Orientierung der Moleküle Rücksicht nehmen.

4.4.2. Das erregende Feld im Kristall

Im Gegensatz zur Flüssigkeit haben die Moleküle im Kristall eine feste Orientierung zueinander; eine räumliche Isotropie kann nur bei kubischen Gittern in erster Näherung angenommen werden. Bei der Berechnung des inneren Feldes kann man daher nicht mehr mit einem allgemeinen, für alle Kristallgittertypen gültigen Modell auskommen. Es ist vielmehr notwendig, für jedes einzelne Kristallgitter die Kristallpotentiale als Funktion der Atomkoordinaten in der Einheitszelle zu bestimmen. Auf der Grundlage von allgemeinen Rechnungen, die BORN /10/, /11/, /12/ durchgeführt hat, hat

EWALD /21/ die anisotropen Lorentzkoeffizienten für tetragonale Gitter und MUELLER /68/, /69/ für leicht verzerrte kubische Gitter berechnet. Für monokline Gitter, wie es für Naphthalin notwendig wäre, liegen noch keinerlei Berechnungen vor.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß nicht nur die Größe der Lorentzfaktoren, sondern auch ihre Abhängigkeit von den Normalkoordinaten für die Bestimmung der Ramanintensität bekannt sein muß. Allgemein gilt für das innere Feld (s. z.B. /30/):

$$(6)\quad F_{ix} = E_x + \frac{1}{\varepsilon_0 V} \sum_k L_{ikx} p_{kx}$$

Der Index x bezeichnet eine bestimmte Raumrichtung, i ein Molekül in der Einheitszelle des Kristalls, die das Volumen V hat. p_{kx} ist die x-Komponente des Dipolmoments am Ort des k-ten Moleküls in der Lorentzsphäre.

Der Lorentzkoeffizient L wird aus dem Kristallpotential ψ bestimmt.

$$(7)\quad L_x = \frac{\varepsilon_0}{\varrho} \left(\frac{\partial^2 (\psi - {}^{p}/_{r\varepsilon_0})}{\partial x^2} \right)_0$$

p berücksichtigt die Dipolwechselwirkung am Ort r, die dadurch entsteht, daß das ursprüngliche Gitter um dr verschoben wird (s. /70/). ϱ bedeutet die Ladungsdichte. Für kubische Kristalle wird L = 1/3. Für deformierte kubische Gitter zeigt MUELLER /70/, daß bei einem Achsenverhältnis von 1 : 1,01 : 1 schon erhebliche Abweichungen vom Wert 1/3 auftreten. Dies ist vor allem deswegen bedeutsam, weil für die Ramanintensität nicht nur L, sondern auch $\frac{\partial L}{\partial q}$ berücksichtigt werden muß.

Setzt man zur Abkürzung

$$(8)\quad \frac{1}{V\varepsilon_0} \sum_k L_{ikx} p_{kx} = L(q)\ \alpha(q) F(q)$$

und rechnet ähnlich wie PIVOVAROV /77/ +),
so ergibt sich:

$$(9)\quad \left(\frac{\partial \alpha_{eff}}{\partial q}\right)_0 = \frac{\alpha^2}{(1 - L\alpha)^2}\,\frac{\partial L}{\partial q} + \left(\frac{1}{1 - L\alpha}\right)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$$

Dies ist eine allgemeine Formel, die analog zu Gleichung (5b) die Intensitätsänderung der Ramanlinien beim Übergang von der gasförmigen in die kristalline Phase wiedergibt. Quantitative Aussagen zu den vorliegenden Meßergebnissen bei Naphthalin sind allerdings nicht möglich, solange der Lorentzkoeffizient und seine Kernkoordinatenabhängigkeit für das monokline Kristallgitter nicht berechnet sind.

4.4.3. Zusammenfassung

Der Anstieg der Ramanintensitäten von Naphthalin beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase um den Faktor 1,7 kann durch eine Änderung des inneren Feldes beim Phasenwechsel bedingt sein. Eine theoretische Bestätigung dieses Faktors ist nicht möglich, da weder für die Flüssigkeit noch für ein monoklines Kristallgitter eine Bestimmung des inneren Feldes vorliegt.

Es kann daher auch nicht entschieden werden, ob prinzipiell im Festkörper ein anderer Streuquerschnitt als in der Flüssigkeit oder im Gas wirksam ist.

+) Anmerkung zu Gleichung (9)
Ausgehend von
(3a) $P(q) = \alpha(q) F(q)$ und (3b) $P(q) = \alpha_{eff}(q) E$ erhält man

$$(10)\quad \frac{\partial \alpha}{\partial q} F + \alpha \frac{\partial F}{\partial q} = \frac{\partial \alpha_{eff}}{\partial q} E$$ und aus (7) $F = E + L\alpha F$

$$(11)\quad \frac{\partial \alpha}{\partial q} = \frac{\partial L}{\partial q} \alpha F + L \frac{\partial \alpha}{\partial q} F + L \alpha \frac{\partial F}{\partial q}$$ Setzt man

$$(12)\quad \frac{\partial F}{\partial q} = F \left(\frac{\partial L}{\partial q} \alpha + L \frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)(1 - L\alpha)^{-1}$$ in (10)

ein, so ergibt sich Gleichung (9).

5. Relative Intensitätsänderungen

5.1. Meßverfahren

Die Messungen der Ramanspektren erfolgte mit den in Abschnitt 2 beschriebenen Apparaturen; als Erregerlinie wurde stets die Hg-e-Linie verwendet. Um Störungen durch die Hg-i- und Hg-k- erregten Ramanlinien zu vermeiden, wurde ein KNO_2-Filter benutzt. Im längerwelligen Bereich des Ramanspektrums ($> 2500\ cm^{-1}$) werden genaue Messungen im Kristallpulverspektrum unmöglich, da zu viele Hg-Linien störend auftreten. Die Verwendung von weiteren Filtern war aus Intensitätsgründen nicht möglich.

Alle Intensitäten wurden nach der spektralen Empfindlichkeit korrigiert (s. Abschn. 2.5.).

Die unterschiedliche Beleuchtung in den beiden Aggregatzuständen durch den wendelförmigen Hg-Brenner und die Brennflecklampe hat, wie durch Messungen überprüft wurde, auf die relativen Intensitäten der einzelnen Linien eines Ramanspektrums keinen Einfluß.

5.2. Das Problem der Normierung

Bei jeder Substanz ist in den Meßtabellen des Abschnitts 5.3. in beiden Aggregatzuständen eine Linie mit dem gleichen Intensitätswert angegeben.

Für die Normierung wurde immer die Linie ausgewählt, die sich mit verhältnismäßig großer Genauigkeit messen ließ, und deren Wellenzahl sich möglichst wenig verschob. Es darf jedoch daraus nicht geschlossen werden, daß sich die Intensität dieser Linie beim Phasenübergang nicht ändert.

5.3. Meßergebnisse

5.3.1. Ramanspektrum von Naphthalin, $C_{10}H_8$
Fließpunkt: 80,1° C; Kochpunkt: 217,9° C
(nach /106/)
Punktgruppe: D_{2h}; Monoklines Gitter mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (nach /105/)

Wellenzahlen bei 25° C (cm^{-1})	Relative Intensitäten bei 95° C (Mittel aus 12 Messungen)	Relative Intensitäten bei 25° C (Mittel aus 10 Messungen)
Symmetrierasse A_g		
511,8 (±0,6)	29,5 (±1,5) normiert:	29,5 (±1,5)
762,7 (±0,7)	28,0 (±4,0)	36,0 (±3,5)
1020,8 (±0,5)	23,0 (±1,5)	23,0 (±1,5)
1148,0 (±1,0)	6,5 (±1,0)	7,5 (±1,0)
1381,6 (±0,3)	110,0 (±6,0)	100,0 (±5,0)
1462,5 (±0,6)	21,0 (±1,5)	22,0 (±1,5)
1575,0 (±0,5)	23,0 (±1,0)	25,0 (±1,0)
Symmetrierasse B_{1g}		
947,5 (±2,5)	0,9 (±0,3)	1,3 (±0,3)
1168,5 (±1,5)	2,0 (±0,5)	4,0 (±0,5)
1245,0 (±1,5)	3,5 (±0,5)	3,5 (±0,5)
1442,0 (±0,8)	8,0 (±1,0)	9,0 (±1,0)
1627,0 (±1,5)	0,8 (±0,2)	2,4 (±0,3)
Symmetrierasse B_{2g}		
388,0 (±2,5)	2,7 (±0,4)	2,7 (±0,3)
723,0 (±2,3)	2,6 (±0,6)	1,3 (±0,3)
935,0 (±3,5)	3,0 (±0,6)	0,3 (±0,1)
Symmetrierasse B_{3g}		
469,0 (±3,0)	0,9 (±0,3)	0,7 (±0,3)
780,2 (±1,5)	8,0 (±2,0)	4,0 (±0,6)
877,3 (±3,5)	0,9 (±0,3)	0,1
976,5 (±3,0)	1,5 (±0,3)	0,8 (±0,2)
808,0 (±5,0)	0,1	---

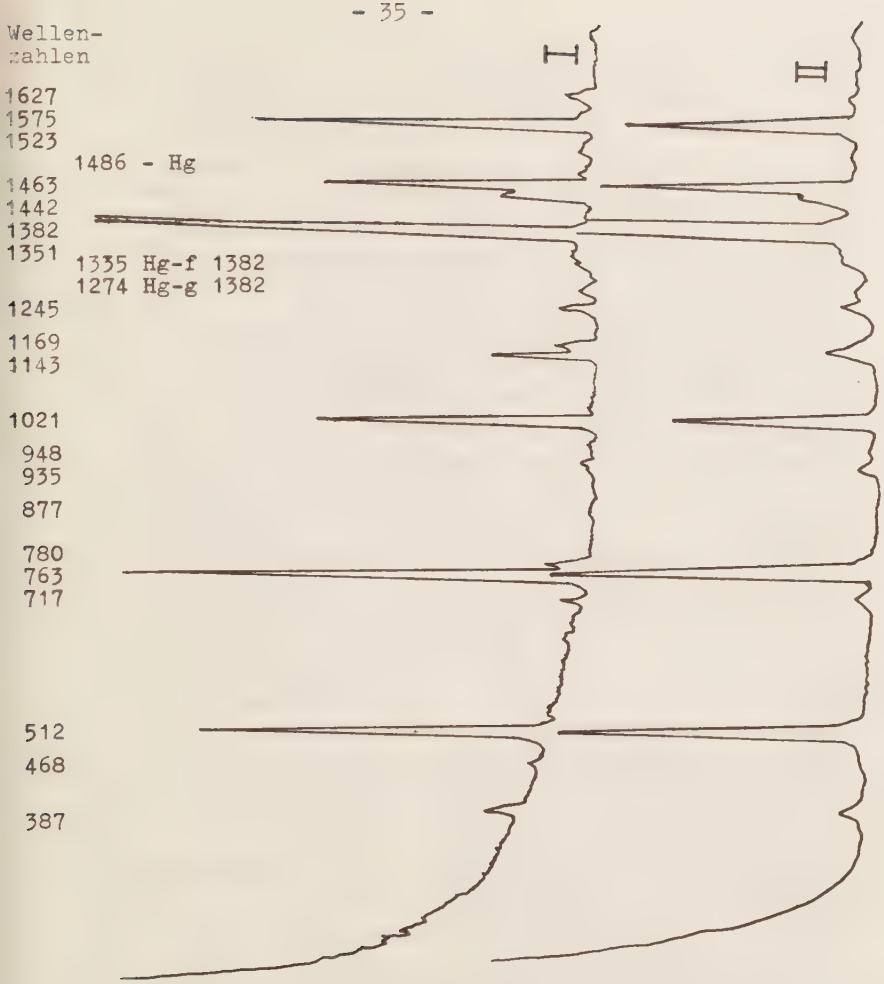

Abbildung 6:
Übersichtsspektren von feinkristallinem Naphthalin bei 25°C (I) und von flüssigem Naphthalin bei 95° C (II).
Die Wellenzahlen gelten für das Spektrum I.
Die Linie 1486 cm^{-1} ist in beiden Spektren mit der gleichen Intensität reproduziert.

Die Intensitäten der Ramanlinien bei 1021 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} verschieben sich um 10 % gegeneinander. Bei der Bestimmung der absoluten Intensitätsänderung (s. Abschn. 4) lag diese Verschiebung außerhalb der Meßgenauigkeit. Wegen der besseren Übersicht wurde der Faktor 1,7, um den die Intensität beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase steigt, außer acht gelassen.

Die Zuordnung von Naphthalin ist noch nicht vollständig geklärt. Die Schwingungen der Rasse A_g sind jedoch eindeutig zugeordnet und durch Rechnungen von SCHMID /85/ endgültig bestätigt worden. Die Zuordnung der niederfrequenten Schwingungen ist dagegen noch sehr unsicher. LUTHER und DREWITZ /57/ versuchten in mehreren Arbeiten durch Analogie zum Benzol, durch Messung von Depolarisationsfaktoren, durch die thermodynamischen Funktionen und durch Untersuchungen der spektralen Übergänge (vergleich der Ramanspektren von Molekülen der Art XY_4, XY_3, XY_2Z_2 usw.) zu einer Klärung zu kommen.

Für die vorangegangene Tabelle ist die Zuordnung von KRAINOV /45/ bevorzugt worden, da er mehrere deuterierte Naphthaline zur Bestimmung heranzieht und die Frequenzen in einem Iterationsverfahren, das von Benzolkraftkonstanten ausgeht, in gute Übereinstimmung mit einem Satz von Kraftkonstanten bringt.

Eine von KRAINOV /45/ zur Schwingungsrasse B_{1g} zugeordnete Linie bei etwa 500 cm^{-1} wurde nicht gefunden. Es läßt sich auch nicht entscheiden, ob die Linie bei 948 cm^{-1} oder die Linie bei 936 cm^{-1} zu B_{1g} oder B_{2g} gehört.

5.3.2. Ramanspektrum von Benzol, C_6H_6
Fließpunkt: 5,5° C; Kochpunkt: 79,6° C
(nach /106/)
Punktgruppe: D_{6h}; Kristall: Rhombisch mit vier Molekülen in der Elementarzelle (nach /2/)

Wellenzahlen bei 30° C (cm^{-1})	Relative Intensitäten bei 30° C (Mittel aus 9 Messungen)	Relative Intensitäten bei -10° C (Mittel aus 7 Messungen)
Symmetrierasse A_{1g}		
992,4 (±0,3)	100 (±5)	100 (±5)(normiert)
Symmetrierasse E_{1g}		
852,2 (±0,8)	4,0 (±1)	4,5 (±1)
Symmetrierasse E_{2g}		
606,9 (±0,5)	10,0 (±1)	8,5 (±1)
1176,8 (±0,6)	14,5 (±2)	22,0 (±2)
1584,0 (±0,9)	12,0 (±1,5)	11,0 (±1,5)
1604,8 (±0,9)	9,0 (±1)	6,0 (±1)

Die Zuordnung der Ramanlinien von Benzol ist eindeutig und durch die Rechnungen von KOVNER /44/ endgültig gesichert. Die beiden Linien 1584 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} bilden ein Fermi-Resonanzdublett, wobei sich beide Intensitäten im kristallinen Zustand verringern.

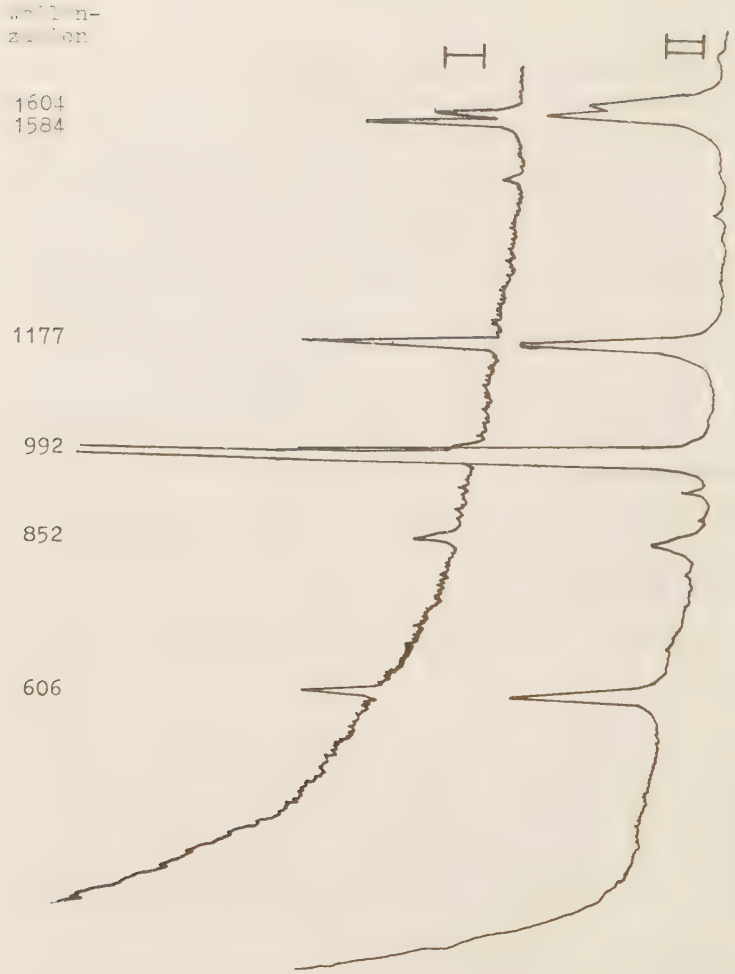

Abbildung 7:
Übersichtsspektren von feinkristallinem Benzol bei -10° C (I) und von flüssigem Benzol bei 30° C (II).
Die Wellenzahlen gelten für das Spektrum I.
Die Spektren wurden so registriert, daß die Linie 992 cm^{-1} beide Mal gleiche Intensität hat.

5.3.3. Ramanspektrum von Tetrachloräthylen, C_2Cl_4
Fließpunkt: -22,4° C; Kochpunkt: 120,8° C
(nach /106/)
Punktgruppe: D_{2h}
Das Kristallgitter ist unbekannt

Wellenzahlen bei 30° C cm^{-1}	Relative Intensitäten bei 30° C (Mittel aus 6 Messungen)	Relative Intensitäten bei -50° C; (Mittel aus 6 Messungen)	Temperaturkorrektur nach Formel (13)
Symmetrierasse A_g			
236,5 (±0,5)	74 (±5)	71 (±5)	73
448,3 (±0,5)	100 (±5)	89 (±5)	87
1572,5 (±0,5)	133 (±10)	87 (±8)	85
Symmetrierasse B_{1g}			
347,1 (±0,8)	20 (±2)	20 (±2)(normiert)	20
Symmetrierasse B_{2g}			
513,3 (±1,0)	13 (±1,5)	14 (±2)	13,5

Die Zuordnung der Linien ist gesichert, sie wurde der Monographie von HERZBERG /33/ entnommen.

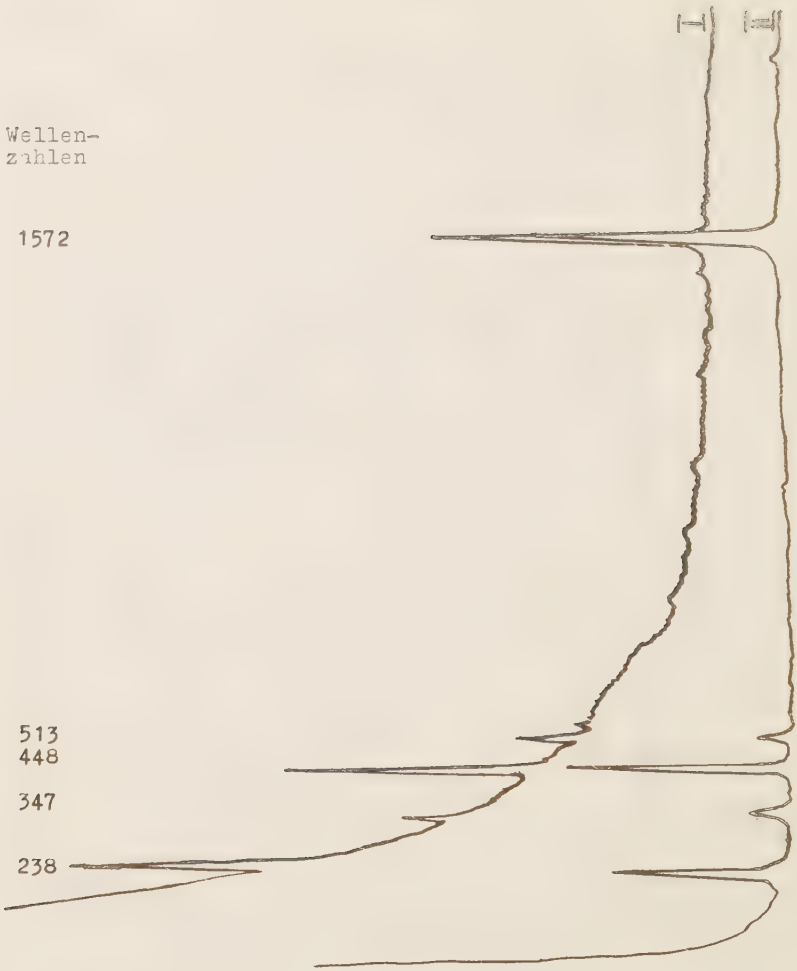

Abbildung 8:
Übersichtsspektren von feinkristallinem Tetrachloräthylen bei -50° C (I) und von flüssigem Tetrachloräthylen bei 30° C (II).
Die Wellenzahlen gelten für das Spektrum I.

5.3.4. Ramanspektrum von Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4
Fließpunkt: -22,9° C; Kochpunkt: 76,7° C
(nach /106/)
Punktgruppe: T_d
CCl_4 kristallisiert zuerst kubisch und geht bei -45° C in die monokline Form über (nach /105/)

Wellenzahlen bei 30° C (cm^{-1})	Relative Intensitäten (Mittel aus 6 Messungen) bei 30°C	Bei -40°C	Bei -180°C	Temperaturkorrektur nach Formal (13)
Symmetrierasse A_1				
461,2 (±0,2)	100 (±5)	100 (±5)	100 (±5)	100 normiert
Symmetrierasse E				
219,5 (±0,4)	69 (±3)	48 (±5)	43 (±7)	52
Symmetrierasse F_2				
316,3 (±0,4)	85 (±5)	72 (±8)	71 (±6)	78
760,7 (±0,7) und 790,0 (±0,7)	64 (±5)	62 (±5)	56 (±7)	50

Die Zuordnung ist dem Buch von HERZBERG /33/ entnommen. Kristallographisch ist Tetrachlorkohlenstoff nicht genau untersucht. Es ist lediglich bekannt, daß bei -45° C das Gitter von der kubischen in die monokline Form übergeht. Für beide Kristallisationsformen wurden daher die relativen Intensitäten gemessen.

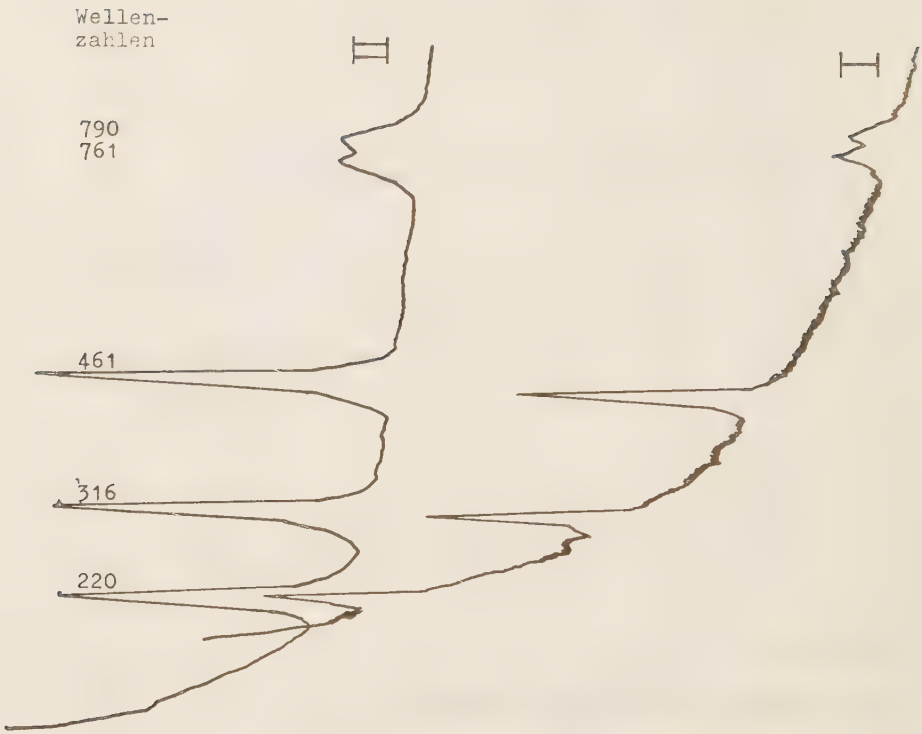

Abbildung 9:
Übersichtsspektren von feinkristallinem Tetrachlorkohlenstoff bei -40° C (I) und von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff bei 30° C (II).
Die Wellenzahlen gelten für das Spektrum II.

5.3.5. Ramanspektrum von Methylenchlorid, CH_2Cl_2
Fließpunkt: -80,5° C; Kochpunkt: 60,3° C
(nach /106/)
Punktgruppe: C_{2v}
Das Kristallgitter ist unbekannt

Wellenzahlen bei 30° C cm^{-1}	Relative Intensitäten (Mittel aus 6 Messungen)		
	Bei 30° C	Bei -180° C	Temperaturkorrektur nach Formel (13)
Symmetrierasse A_1			
285,3 (±0,6)	81 (±4)	34 (±10)	42
704,7 (±0,5)	100 (±5)	71 (±10)	72
1424,2 (±1,0)	15 (±3)	15 (±3)	15 (normiert)
Symmetrierasse A_2			
1157,4 (±1,2)	6,5 (±1,5)	8,0 (±1,5)	8
Symmetrierasse B_2			
742,7 (±0,8)	31,5 (±3)	4,5 (±1,5)+ 16 (±3)	4,5 + 16

Die Zuordnung ist gesichert und wurde dem Buch von HERZBERG /33/ entnommen.

Abbildung 10:
Übersichtsspektren von feinkristallinem Methylenchlorid bei -180° C (I) und von flüssigem Methylenchlorid bei 30° C (II).
Die Wellenzahlen gelten für das Spektrum I.

5.3.6. Ramanspektrum von Chloroform, $CHCl_3$
Fließpunkt: -63,5° C; Kochpunkt: 61,2° C
(nach /106/)
Punktgruppe C_{3v}
Das Kristallgitter ist unbekannt

Wellenzahlen bei 30° C cm^{-1}	Relative Intensitäten (Mittel aus 6 bzw. 9 Messungen) Bei 30° C	Bei -180° C	Temperaturkorrektur nach Formel (13)
Symmetrierasse A_1			
365,3 (±0,5)	99 (±3)	80 (±5)	92
666,9 (±0,4)	100 (±4)	100 (±6)	100 (normiert)
Symmetrierasse E			
260,1 (±0,5)	118 (±5)	33 (±6)	39
		34 (±6)	40
757,9 (±0,6)	83 (±6)	7 (±1)	7
		56 (±5)	56
1217,2 (±1,0)	22 (±2)	<1	<1
		8 (±2)	8

Die Zuordnung wurde nach dem Buch von HERZBERG /33/ vorgenommen.

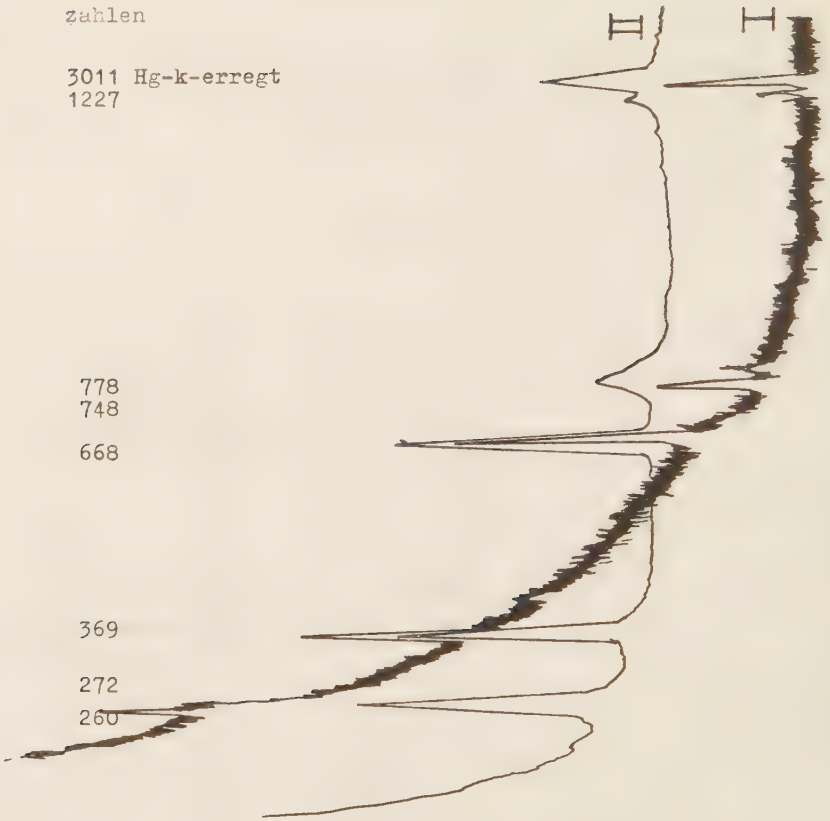

Abbildung 11:
Übersichtsspektren von feinkristallinem Chloroform bei -180° C (I) und von flüssigem Chloroform bei 40° C (II). Die Wellenzahlen gelten für das Spektrum I.

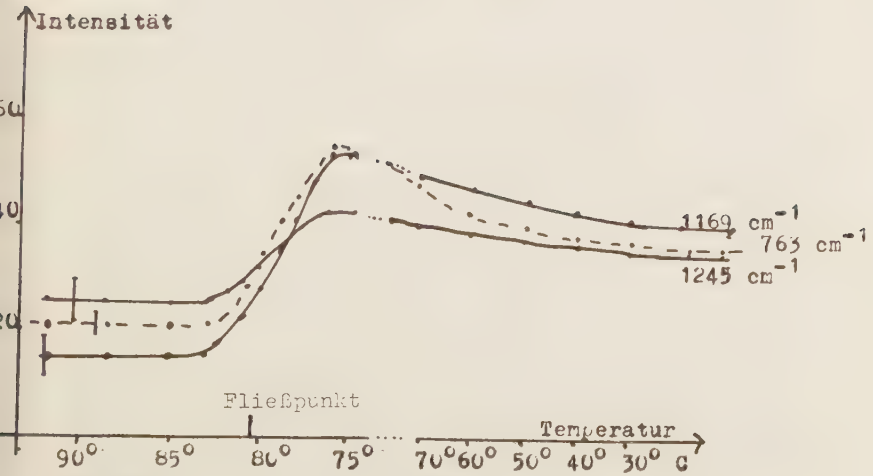

Abbildung 12:
Die Ramanintensität für drei Naphthalinlinien in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Intensität der Linie 763 cm^{-1} ist durch 10 dividiert.

5.3.7. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität von Ramanlinien in flüssigem Naphthalin

Neben der relativen Intensitätsänderung beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase wurde auch untersucht, ob sich diese relativen Intensitätsänderungen bereits in der Flüssigkeit während des Abkühlens bemerkbar machen.

Die Messungen wurden an Naphthalin in einem normalen Flüssigkeitsstreurohr mit Kühlmantel durchgeführt; es konnten so Temperaturen von 93° bis 20° C eingestellt werden.

Beobachtet wurden die Linien der totalsymmetrischen Symmetrierasse, die Linien 780 cm^{-1} (B_{3g}), 1169 cm^{-1}, 1245 cm^{-1} und 1442 cm^{-1} (B_{1g}). Die übrigen Linien waren zu intensitätsschwach und daher nicht brauchbar.

Abb. 12 zeigt den für alle Linien charakteristischen Verlauf am Beispiel der Linien 763 cm^{-1}, 1169 cm^{-1} und 1245 cm^{-1}. Man erkennt, daß kurz vor dem Festpunkt (80°C) die Intensitäten der Linien ansteigen, wobei sich aber gleichzeitig auch der Untergrund wesentlich erhöht. Das kann nur daran liegen, daß sich in der Flüssigkeit Schlieren und Kristallisationskeime bilden, die neue Ausleuchtungsbedingungen mit höherer Streuintensität schaffen. Diese Inhomogenitäten erreichen dicht unterhalb des Fließpunktes ein Maximum und nehmen dann mit fallender Temperatur durch die Bildung einer homogeneren, festen Phase wieder ab. (Dieser Verlauf entspricht übrigens vollkommen dem Verhalten der Ramanintensitäten von Kristallpulvern in Abhängigkeit vom äußeren Druck (vgl. /68/). Hier nehmen die Reflexionsflächen zunächst wegen des Zerspringens der Kristallite bei wachsendem Druck zu, wobei sich bei einer bestimmten Korngröße günstigste Ausleuchtungsbedingungen ergeben.)

Aus Abb. 12 ist deutlich zu erkennen, daß sich erst während der Kristallisation die Intensitätskurven schneiden, d.h. sich erst im Festkörper die neuen, relativen

Intensitätsverhältnisse einstellen. Sie sind daher durch die Kristalleigenschaft der Substanz begründet.

Der Versuch ließ sich nicht mit umgekehrtem Temperaturverlauf durchführen, da das Streurohr durch die Ausdehnung beim Verflüssigen des Kristallpulvers beschädigt wurde.

5.4. Mögliche Begründungen der relativen Intensitätsverschiebungen beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase

Für eine Erklärung der relativen Intensitätsunterschiede der Ramanlinien in der festen und flüssigen Phase müssen grundsätzlich folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

a. Die Messungen in den beiden Phasen werden bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen. TAMM /94/ hat schon vor der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK /78/ eine quantenmechanische Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der Ramanlinien angegeben. Hiernach können relative Intensitätsverschiebungen erwartet werden.

b. Die Messungen im Abschnitt 5.3.7. zeigen, daß die relativen Intensitätsänderungen beim Übergang in den festen Aggregatzustand sprunghaft auftreten. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten ist, wie im Abschnitt 4.4.2. gezeigt wurde, das erregende Feld im Kristall anisotrop. Es muß geprüft werden, wie weit sich diese Anisotropie auf die einzelnen Schwingungen auswirken kann.

c. Die Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK /78/ gilt nur für freie, voneinander unabhängige Moleküle. Es ist zu prüfen, ob sie noch in dieser Allgemeinheit auf die kondensierte Phase angewendet werden darf.

5.4.1. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von Ramanlinien

Nach TAMM /94/ gilt für die Intensität der Stokesschen Ramanlinien:

$$(13) \quad I_{st} \sim (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1}$$

ν_j bezeichnet die Frequenz der Ramanschwingung. Die Intensität wächst demnach mit der Temperatur.
Für die Intensität der Antistokesschen Linien gilt entsprechend:

$$(14) \quad I_{Ast} \sim (-1 + \exp(+h\nu_j/kT))^{-1}$$

Es ist schwierig, diese Formeln experimentell zu überprüfen. Ergebnisse an Flüssigkeiten (/98/, /102/, /90/, /91/) zeigten, daß andere Effekte die Temperaturabhängigkeit nach den Gleichungen (13) und (14) völlig überdecken und diese sogar u.U. umkehren können.

Dagegen konnte WALRAFEN /101/ mit Untersuchungen an geschmolzenen Sulfaten bei etwa 1000° C feststellen, daß die Meßergebnisse bis auf 25 % mit den angegebenen Formeln in Einklang stehen.

Ausführliche Messungen an Gasen, die einen großen experimentellen Aufwand erfordern, sind erst in letzter Zeit von SOKOLOVSKAYA /89/, /90/, /91/ veröffentlicht worden. Sie ergaben, daß in einem Temperaturintervall von maximal 90° C innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit den Gleichungen (13) und (14) besteht.

Mißt man das Intensitätsverhältnis der Stokesschen zu den Antistokesschen Linien, so zeigt sich, daß auch bei Flüssigkeiten das Meßergebnis in einem weiten Temperaturbereich mit der Theorie übereinstimmt (s. z.B. /92/, /4/). Daraus folgt, daß die übrigen Effekte etwa in gleicher Weise die Intensität der Stokes- und Antistokeslinien beeinflussen.

Am Festkörper haben schon im Jahr 1930 LANDSBERG und MANDELSTAM /53/ Messungen der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten veröffentlicht. Die beste Übereinstimmung mit Gleichung (13) stellen BAZHULIN und Mitarbeiter /3/ fest, die bei tiefen Temperaturen die Kristallgitterschwingungen von p-Dichlorbenzol untersucht haben. Wegen ihrer niedrigen Frequenzen ändern sich deren Intensitäten stark mit der Temperatur und lassen sich daher besonders gut messen.

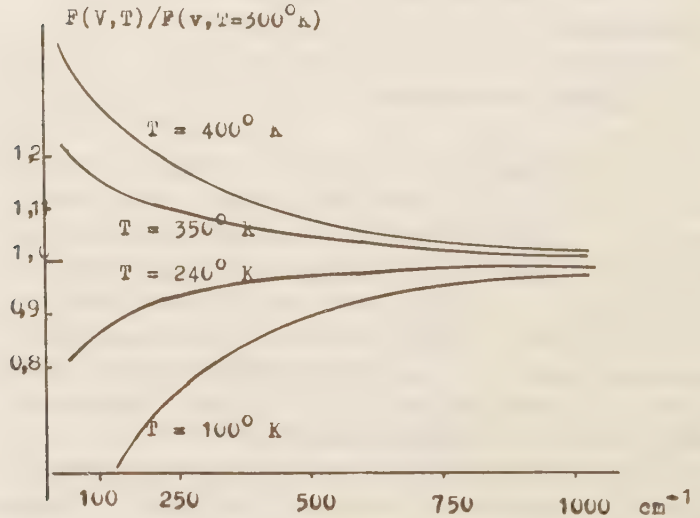

Abbildung 13:
Die Kurven geben die Abweichungen der Intensitäten von einem Normalwert bei 300° K nach der quantenmechanischen Theorie an.
$F(v,T) = (1 - \exp(-hv_j/kT))^{-1}$

Damit ist die Gültigkeit der Gleichung (13) in allen drei Aggregatzuständen experimentell nachgewiesen. In Abb. 13 sind die Korrekturfaktoren graphisch dargestellt, durch die die gemessenen Intensitätswerte dividiert

werden müssen, damit sie mit einer Messung bei 300° K verglichen werden können. Parameter der Kurvenschar ist die Temperatur. Man sieht, daß erst bei Wellenzahlen unter 500 cm^{-1} und bei Temperaturunterschieden von über 100° C Korrekturen, die größer als 10 % sind, notwendig werden. Die Korrektur braucht deshalb in den vorliegenden Messungen nur berücksichtigt werden, wenn die Substanzen mit flüssiger Luft gekühlt wurden (CCl_4, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$). In den Abschnitten 5.3.3. bis 5.3.6. wurde ausgewertet, wie weit sich die relativen Intensitätsverschiebungen hierdurch verändern.

5.4.2. Die Molekülschwingungen im anisotropen Kristall

Auf die Problematik und mögliche Anisotropie des erregenden Feldes soll hier nicht eingegangen werden. Wie im Abschnitt 4.4.2. gezeigt wurde, lassen sich die Lorentzfaktoren dieses Feldes nur in einigen speziellen Fällen berechnen, so daß weitere Aussagen darüber nicht möglich sind. Im folgenden wird die Intensität am Ort des Moleküls im Kristall mit I_e benannt, bzw. das erregende Feld mit E_e.

Der Vorgang der Streuung kann als ein Akt der Absorption und der Emission aufgefaßt werden. Die von dem Feld erzeugte Ramanstrahlung läßt sich dann als die Ausstrahlung eines Dipols darstellen. Dieser Dipol schwingt in einem Dielektrikum. In einer Flüssigkeit muß daher die Intensität bei Annahme vollkommener Isotropie mit der Konstanten $\varepsilon^{1/2} = n$ multipliziert werden. Im Kristall ist dieser Faktor anisotrop, da die Moleküle in jeder Einheitszelle eine feste Orientierung zueinander haben.

Die Matrixelemente $\langle v|\alpha_{\varrho\sigma}|v'\rangle$ (s. /13/, S.57), die die Intensität der Ramanlinien bestimmen, wobei v und v' die Indizes für die Schwingungszustände, $\alpha_{\varrho\sigma}$ die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors bedeuten,

müssen dann noch mit den Komponenten eines Tensors, die vom anisotropen Brechungsindex n abhängen, multipliziert werden. Analog zu PLACZEK /78/ ergibt sich somit für die Intensität der Ramanlinie, die dem Schwingungsübergang $v \longrightarrow v'$ entspricht:

$$(15)\quad I_{vv'} = 8/3\,\pi\,(\omega_0 + \omega_{vv'})^4 \sum_{\rho,\lambda} \left(\sum_{\sigma} \eta_{\sigma\lambda}^{1/2} \langle v | \alpha_{\rho\sigma} | v' \rangle \right)^2 J_e$$

ρ, σ, λ bezeichnen die drei Raumrichtungen, sie durchlaufen die Indizes x, y, z.
In dieser Gleichung können je nach Symmetrie bestimmte Matrixelemente verschwinden; jede Symmetrierasse hat jedoch den gleichen Satz von Matrixelementen. Dies sei an der Punktgruppe D_{2h}, zu der Naphthalin und Tetrachloräthylen gehören, näher ausgeführt.
In der folgenden Tabelle ist die Verteilung der Matrixelemente auf die Symmetrierasse aufgeführt (nach /13/):

Tabelle 3

Matrixelemente für die Punktgruppe D_{2h}

Symmetrierasse	Zahl der Schwingungen	Polarisierbarkeitskomponenten
A_g	9	α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}
B_{1g}	8	α_{xy}
B_{2g}	4	α_{zx}
B_{3g}	3	α_{yz}
A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}	4 + 4 + 8 + 8	----------

In der Rasse A_g tragen nur die Diagonalelemente der Matrix zur Intensität der Ramanlinien bei. Es ergibt sich:

$$(16)\quad I_{vv'} \simeq \sum_{\varrho} (n_{\varrho x} + n_{\varrho y} + n_{\varrho z}) |\langle v | \alpha_{\varrho\varrho} | v' \rangle|^2$$

und analog für die Rasse B_{1g}:

$$(17)\quad I_{vv'} \simeq (n_{yx} + n_{yy} + n_{yz}) |\langle v | \alpha_{xy} | v' \rangle|^2$$

Für die Rassen B_{2g} und B_{3g} ergeben sich entsprechende Gleichungen. Der von den Koeffizienten n herrührende Beitrag zur Intensität bestimmt nun die Intensitätsunterschiede zwischen den Schwingungsrassen, welche durch die Anisotropie des Kristallfeldes verursacht werden. Zur Abschätzung der relativen Intensitätsänderung beim Phasenübergang flüssig-fest sind dabei die Abweichungen der $n_{\varrho\sigma}$ vom Brechungsindex der Flüssigkeit maßgebend. Diese betragen maximal 30 %. (Für Naphthalin sind die Brechungsindizes in den Hauptachsen für eine Wellenlänge von 5460 Å: 1,525; 1,722 und 1,945 (nach /52/). Die Intensitäten der Ramanlinien einzelner Schwingungsrassen können sich somit maximal bis zu 30 % gegeneinander verschieben.

5.4.3. Hinweis für eine Anwendung der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK auf kondensierte Systeme

PLACZEK /78/ beschränkt sich in seiner Polarisierbarkeitstheorie der Intensitäten von Ramanlinien auf freie, voneinander unabhängige Moleküle. Im Kristall wirken jedoch zwischen den einzelnen Molekülen Kräfte, die in erster Linie Wellenzahlverschiebungen, über die im nächsten Abschnitt berichtet wird, verursachen. Bisher liegen nur wenige Ansätze vor, die den Ramaneffekt kondensierter Systeme beschreiben (/75/, /92/, /96/).

Sie bieten aber noch keinerlei Möglichkeit für eine experimentelle Überprüfung.

An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß PLACZEK /78/ für die Bestimmung der Ramanintensität den gesamten Streuquerschnitt des Moleküls additiv aus der Spur-, der Quadrupol- und der magnetischen Dipolstreuung zusammensetzt. Dies ist aber nur der Fall bei völlig ungeordneten Systemen. Haben die Moleküle eine feste Orientierung zueinander, so können diese einzelnen Anteile des Streuquerschnitts miteinander interferieren. Da die drei Anteile des Streuquerschnitts aber in verschiedener Weise von den Ramanfrequenzen abhängen, ist eine relative Intensitätsverschiebung der Ramanlinien beim Übergang zu der kondensierten Phase zu erwarten. Der Versuch einer quantitativen Erklärung ist bisher noch nicht erfolgt.

5.5. Diskussion der Meßergebnisse

In diesem Abschnitt soll geprüft werden, wie weit die Meßergebnisse (5.3.) mit den angeführten theoretischen Überlegungen in Einklang stehen.

5.5.1. Naphthalin

Die Intensität der Linie 512 cm^{-1} wurde in beiden Aggregatzuständen gleichgesetzt, da sich ihre Wellenzahl nicht ändert (s. Abschn. 6.2.1.); sie wird außerdem von Nachbarlinien nicht gestört (s.Abb. 6) und läßt sich gut messen.

Innerhalb der Rasse A_g erhöht sich beim Übergang fest-flüssig die Intensität der Linie 1382 cm^{-1} bei einer Wellenzahlverschiebung von 4 cm^{-1} um 10 % relativ zum Wert in der festen Phase. Bei der Bestimmung der absoluten Intensität lag diese Verschiebung gegen die

Linie 1021 cm^{-1} außerhalb der Meßgenauigkeit. Die Intensität der Linie 763 cm^{-1} der Rasse A_g vermindert sich dagegen relativ um 20 %. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß sich diese Linie in der Flüssigkeit mit der Linie 780 cm^{-1} der Rasse B_{3g} überlappt. Bei der Auswertung werden die beiden Linien unter der Voraussetzung getrennt, daß sie symmetrische Profile besitzen. Trifft dies nicht zu, so kann die relative Intensitätsänderung geringer sein. Für beide Linien zusammen ergibt sich in jedem Falle eine relative Verringerung der Intensität beim Übergang fest-flüssig.

Relative Intensitätsänderungen innerhalb einer Rasse können nicht durch den anisotropen Einfluß des Kristallfeldes, sondern höchstens durch eine Interferenz der Streuamplituden erklärt werden. Dafür spricht auch die relativ große Wellenzahlverschiebung der betrachteten Linien (s. Abschn. 6).

In der Rasse B_{1g} verringern mit Ausnahme der Linie 1245 cm^{-1}, deren Intensität sich nicht ändert, alle Ramanlinien ihre relativen Intensitäten beim Übergang fest-flüssig. Die Intensitätsänderung ist jedoch bei den einzelnen Linien verschieden, was zu einem Teil an der geringen Meßgenauigkeit der schwachen Linien liegt, zum anderen Teil daran, daß sich die Linien 1169 cm^{-1} und 1442 cm^{-1} mit Nachbarlinien überlappen. Jedenfalls ist eine allgemeine Verringerung der Intensitäten dieser Rasse gegenüber der Rasse A_g festzustellen.

In der Rasse B_{2g} und B_{3g} nehmen dagegen die relativen Intensitäten der Ramanlinien zu. Jedoch kann ein für die jeweilige Rasse typischer Intensitätsfaktor innerhalb der Meßgenauigkeit nicht angegeben werden.

Bei der Rasse B_2 tritt eine Linienaufspaltung auf; die Addition der Intensitäten der einzelnen Komponenten ergibt eine etwa 30 %ige Verringerung. Da bei dieser Substanz auch die Wellenzahlverschiebungen (s. (2.5.)) verhältnismäßig groß sind, könnte es sein, daß hier die Kopplung der Moleküle einen wesentlichen Einfluß auch auf die Intensität hat.

Die Temperaturkorrektur verringert die relativen Intensitätsunterschiede.

5.5.6. Chloroform

Als Normierungslinie wurde die Linie 667 cm^{-1} der Rasse A_1 gewählt. Sämtliche Linien der Rasse E spalten beim Übergang flüssig-fest auf und verringern dabei ihre relative Intensität im Vergleich zu den Linien der Rasse A_1.

Auch nach der Temperaturkorrektur, die die relativen Intensitätsunterschiede wieder verringert, hat sich die Intensität der Linie 1217 cm^{-1} um weit mehr als 30 % geändert.

Auch in der Rasse A_1 verändern sich die Intensitäten der Linien etwas gegeneinander. Es zeigt sich zwar beim Phasenübergang die Tendenz einer gleichen Intensitätsveränderung der Linien einer Schwingungsrasse, doch scheint sie von einem zweiten Effekt überlagert zu sein.

6. Wellenzahlverschiebungen

6.1. Experimentelle Methode zur Wellenzahlbestimmung

Für genaue Wellenzahlmessungen wird ein Verfahren benötigt, das es gestattet, die Wellenzahlen von Ramanlinien mittlerer Intensität mit einer Genauigkeit von 0,5 cm^{-1} zu bestimmen. Eine einmalige Eichung des Spektrographen durch eine exakte Bestimmung der Lineardispersion ist dafür zu ungenau, da eigene Messungen zeigten, daß schon Temperaturänderungen von 1° bis 2° C erhebliche Verschiebungen der Linien in der Bildebene verursachen.

Für genaue Wellenzahlbestimmungen ist es daher notwendig, die Vergleichslinien zugleich mit dem Ramanspektrum zu registrieren. Die übliche Verwendung (s. z.B. /102/) eines Eisenbogens hat einige erhebliche Nachteile:
1. Gerade im Bereich um 4500 Å besitzt das Eisenbogenspektrum nicht sehr viele intensive Linien, so daß der Abstand der Linien, zwischen denen interpoliert werden muß, verschiedentlich 100 bis 200 cm^{-1} beträgt.
2. Der Bogen läßt sich weder mit einem Magneten noch durch häufiges Nachstellen der Elektroden genügend für eine photoelektrische Registrierung stabilisieren. Das Maximum der Linie kann daher nicht genau genug lokalisiert werden, so daß eine Wellenzahlbestimmung mit der geforderten Genauigkeit nicht möglich ist.

Um diesen Nachteil zu umgehen, hat MULSER /69/ umfangreiche Untersuchungen für eine genaue Wellenzahlbestimmung durchgeführt. Es gelang ihm, mit einer Xenon-Niederdrucklampe (Fa. Philips, Typ Nr. 9302), die auch zahlreiche Kryptonlinien aufweist, und sich durch eine ruhige Entladung auszeichnet, gerade im Bereich zwischen 4300 und 5000 Å so viele Linien zu registrieren, daß jede Ramanlinie durch lineare Interpolation zwischen zwei Entladungslinien befriedigend genau bestimmt werden konnte. Die Xenon- und Kryptonlinien sind (sehr genau) katalogisiert (s. /29/). Da der Papierablauf des

Streifens nicht genügend synchron mit dem Spaltvorschub gehalten werden konnte, brachte MULSER /69/ für je 1/100 mm (- 0,5 cm^{-1}) des Spaltvorschubs Marken auf dem Schreibstreifen an. Zur Automatisierung dieser zeitraubenden Handarbeit wurde an die Achse, welche am Kameraarm den Spaltvorschub besorgte, eine Scheibe von 20 cm Durchmesser montiert, auf deren Rand in gleichmäßigem Abstand Löcher von 0,3 mm Durchmesser gebohrt waren. Eine kleine Lampe beleuchtete eine Photozelle, wenn sich ein Loch an ihr vorbeibewegte. Der Strom der Photozelle wurde verstärkt - die Schaltung zeigt Abb. 14 - und als kurzer Impuls auf den Schreiber gegeben. Damit wurde die Wellenzahlbestimmung vom unregelmäßigen Ablauf des Spalt- oder Papiervorschubs vollkommen unabhängig.

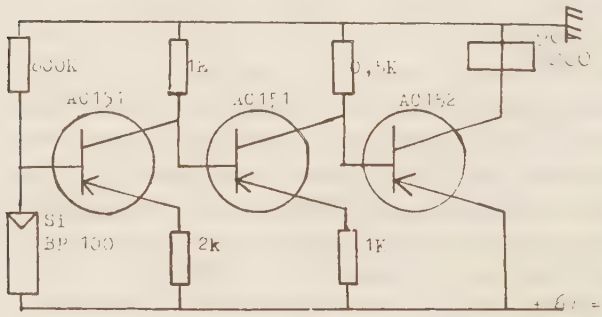

Abb. 14: Schaltung für die Verstärkung eines Photostroms in der Registrieranordnung zur Messung von Wellenzahlen.

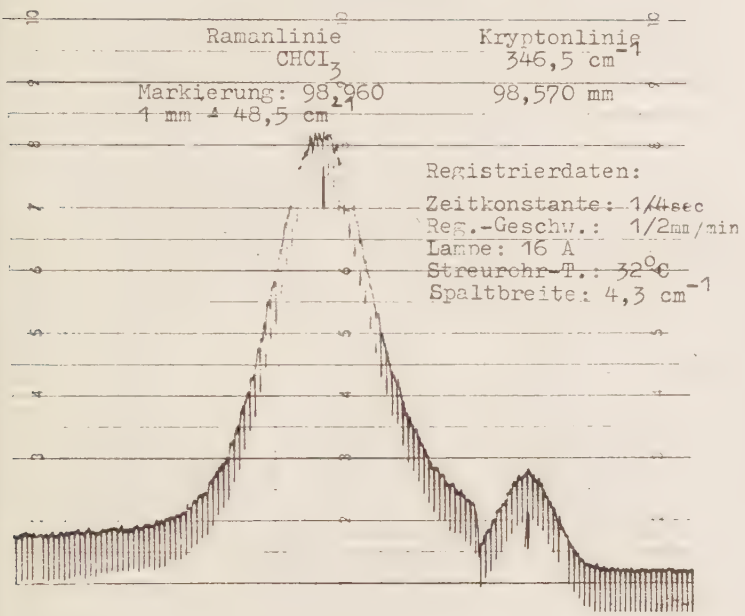

Abb. 15: Registrierdiagramm zur Wellenzahlbestimmung

Abb. 15 zeigt ein mit dieser Vorrichtung markiertes Registrierdiagramm, bei dem mit einem Umlenkprisma das Raman- und Kryptonspektrum hintereinander aufgenommen wurde. Intensive Ramanlinien konnten so bei dreimaliger Registrierung auf 0,2 bis 0,3 cm^{-1} genau bestimmt werden. Wegen der Breite der Ramanlinien läßt sich im Normalfall kaum eine größere Genauigkeit erreichen.

6.2. Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Fehlergrenzen, mit denen die Wellenzahlen gemessen wurden, nur für den Aggregatzustand angegeben, in dem sie bei Zimmertemperatur vorliegen. Nach dem Übergang vom flüssigen in den festen Zustand lassen sich die Intensitäten zwar schwieriger registrieren, die Linien sind jedoch auch schärfer (vgl. Abb. 6 - 11). Daher wächst der Fehler nicht mehr als um 10 bis 20 %. Naphthalin läßt sich im festen Zustand, in dem es bei Zimmertemperatur vorliegt, genauer registrieren als im flüssigen Zustand. In diesem Fall sind die Meßfehler der Wellenzahlen für die Flüssigkeit um etwa 20 % größer.

6.2.1. Naphthalin, $C_{10}H_8$

Wellenzahlen bei 25° C cm^{-1}	Wellenzahl-Verschiebung bei 90° C in cm^{-1}	Zuordnung nach /45/	IR-Wellenzahlen in cm^{-1} nach /65/
388,0 ± 2,5	-1,0	B_{2g}	359
469,0 ± 3,0	-1,0	B_{3g}	476
511,8 ± 0,6	0,0	A_g	562
723,0 ± 2,5	-6,0	B_{2g}	717
762,7 ± 0,7	+2,7	A_g	753
780,2 ± 1,5	-6,1	B_{3g}	782
877,5 ± 3,5	-3,5	B_{3g}	877
935,0 ± 3,5	+5,5	B_{2g}	943
947,5 ± 2,5	+2,5	B_{1g}	958
976,5 ± 3,0	+1,0	B_{3g}	
1020,8 ± 0,5	+4,6	A_g	1011
1148,0 ± 1,0	-1,5	A_g	1138
1168,5 ± 1,5	-8,5	B_{1g}	1163
1245,0 ± 1,5	-3,0	B_{1g}	1238
1381,6 ± 0,3	-4,1	A_g	1387
1442,5 ± 0,6	-2,0	B_{1g}	1419
1462,5 ± 0,6	-2,7	A_g	1458
1575,0 ± 0,5	+1,3	A_g	1592
1627,0 ± 2,0	+2,0	B_{1g}	1652

Die Verschiebungen bewegen sich zwischen 0 und 8,5 cm^{-1}. Das Vorzeichen der Wellenzahlverschiebung ist auch innerhalb der Rassen nicht einheitlich. Fünf Wellenzahlen, bei denen die Verschiebungen besonders groß sind (sie übersteigen 3 cm^{-1}) und die sich mit großer Genauigkeit messen lassen, sind unterstrichen. Sie werden im Abschnitt 6.4.1. näher diskutiert.

6.2.2. Benzol, C_6H_6

cm^{-1} (30°C, fl.)	Verschiebungen (7°C,fl.)	(-10°C,fest)	(-180°C)	Zuordnung (nach 32)	IR cm^{-1} (nach 32)
606,9 ±0,5	-0,5	-0,5	-0,9	E_{2g}	671
852,2 ±0,8	0,0	0,0	-0,2	E_{1g}	793
992,4 ±0,3	-0,3	-0,7	-0,6	A_{1g}	1037
1176,8 ±0,6	+0,6	0,0	-0,3	E_{2g}	1140 1377
1584,0 ±0,9	+0,1	+1,4	-1,3	E_{2g}	1485
1604,8 ±0,9	+0,2	-1,1	-1,3	--	1617

Die Verschiebungen der Wellenzahlen bleiben bis minus 180° C innerhalb der Fehlergrenzen. Sie sind bei dieser Substanz außerordentlich geringfügig.

6.2.3. Tetrachloräthylen, C_2Cl_4

cm^{-1} (30°C, fl.)	Verschiebungen (-50° C, fest)	Zuordnung (nach 32)	IR cm^{-1} (fl. nach 32)
236,5 ±0,5	+1,5	A_g	332
347,1 ±0,8	+0,4	B_{1g}	387
448,3 ±0,5	-0,5	A_g	
513,3 ±0,5	-0,5	B_{2g}	755 782 802
1572,5 ±0,5	-0,5	A_g	

Bis auf die erste Linie bleiben sämtliche Verschiebungen so klein, daß sie die Fehlergrenzen nicht überschreiten.

6.2.4. Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4

cm^{-1} (30°C, fl.)	Verschiebung (-40°C, fest)	Zuordnung (nach 32)	IR, cm^{-1} (fl.) (nach 32)
219,5 ±0,4	-2,0	E	
316,3 ±0,4	-1,0	F_2	305
461,2 ±0,3	-1,0	A_1	
760,7 ±0,7	+1,2	F_2	768
790,0 ±0,7	-1,4	F_2	797

Bei dieser Substanz übersteigen die Verschiebungen zwar die Fehlergrenzen, doch bleiben sie verhältnismäßig klein (vgl. CH_2Cl_2 u. $CHCl_3$).
Sie werden im Abschnitt 6.4.4. näher diskutiert.

6.2.5. Methylenchlorid, CH_2Cl_2

cm^{-1} (30° C, fl.)	Verschiebung (-180°C, fest)	Zuordnung (nach 32)	IR, cm^{-1} (fl.) (nach 32)
285,3 ±0,6	+ 5,7	A_1	
704,7 ±0,5	- 2,6	A_1	704
742,7 ±0,8	-10,1 + 9,0	B_2	737
1147,4 ±1,2	+ 5,0	A_2	1155
1424,2 ±1,0	-13,8	A_1	1429

Die Wellenzahlverschiebungen sind bedeutend größer als bei allen anderen Substanzen. Die Linie 742,7 cm^{-1} spaltet im festen Zustand auf, obwohl sie nicht entartet ist.

6.2.6. Chloroform, $CHCl_3$

cm^{-1} ($30^{\circ}C$, fl.)	Verschiebung ($-180^{\circ}C$, fest)	Zuordnung (nach 32)	IR, cm^{-1} (fl.) (nach 32)
260,1 ±0,5	- 0,1 +11,4	E	260
365,3 ±0,5	+ 3,4	A_1	364
666,9 ±0,4	- 1,9	A_1	667
757,9 ±0,6	- 9,6 +20,1	E	760
1217,2 ±1,0	-10,5 +10,1	E	1205

Die Ergebnisse werden im Abschnitt 6.4.6. näher diskutiert.

6.3. Mögliche Begründungen für Frequenzverschiebungen

Die Lage der Frequenzen wird durch die Kräfte, die zwischen den Molekülen wirken und die Masse der Moleküle, die an der Schwingung beteiligt sind, bestimmt. Aus der Symmetrie des Moleküls wird die Zahl der möglichen Frequenzen berechnet. Treten bei einem Phasenwechsel Frequenzverschiebungen auf, so müssen sie ihren Grund in Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte oder der Symmetrie der Moleküle haben.

Es sollen imfolgenden alle möglichen Begründungen betrachtet werden, ohne Rücksicht darauf, ob sie bei den untersuchten Molekülen auch auftreten.

6.3.1. Änderung der Rotationsisomerie

Die Rotationsisomerie eines Moleküls ist temperaturabhängig. Mißt man die Spektren einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen, so kann sich das Verhältnis der Isomeren, falls solche überhaupt möglich sind, zueinander ändern und damit die Intensitäten beeinflussen. Die Spektren zweier Isomeren einer und derselben Substanz weisen große Unterschiede auf, da sich die Symmetrie der Moleküle und damit die Auswahlregeln unterscheiden. Bei einer Mischung der Isomeren treten die Linien beider Spektren zusammen auf und ändern ihre Intensität bei Änderung der Mengenverhältnisse.

6.3.2. Auftreten verbotener Linien im Kristall

Treten beim Übergang in die feste Phase Kräfte auf, die die Molekülsymmetrie ändern, so können im Spektrum Linien erscheinen, die bei strenger Anwendung der Auswahlregeln nicht auftreten dürfen. Vor allem bei Molekülen mit Symmetriezentrum könnten schon bei geringfügigen Verzerrungen Linien, die nur im Infraroten erlaubt sind, im Ramanspektrum auftreten.

6.3.3. Kristallgitter-Kombinationsschwingungen

Kristallgitterschwingungen liegen i.a. zwischen 10 und 200 cm^{-1}. Sie wurden in dieser Arbeit nicht untersucht, da nur Änderungen bei den Linien betrachtet wurden, die schon in der Flüssigkeit auftreten. In dem normalen Spektrum können aber neue Linien auftreten, wenn Kristallgitter- mit Molekülschwingungen kombinieren. Sie lassen sich berechnen, wenn man die Zuordnung beider Spektren kennt.

6.3.4. Die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte im Kristall

Alle untersuchten Substanzen bilden Molekülkristalle. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Sieden nicht dissoziieren und ihre Sublimationsenergie etwa zehn mal geringer bleibt als ihre Dissoziationsenergie (vgl. /18/). Die Moleküle behalten beim Übergang in die feste Phase ihre individuellen Eigenschaften. Zwischen den Molekülen wirken in erster Linie Van-der-Waals-Kräfte, die mit r^{-6} (r - Abstand vom Molekülschwerpunkt) abfallen und daher eine sehr kurze Reichweite haben. DAVYDOV /18/ wies zuerst darauf hin, daß auch im Ramaneffekt Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bedeutsam werden können, wenn die Molekülschwingungen gleichzeitig infrarot-aktiv sind. Da solche Wechselwirkungen zu r^{-4} proportional sind, haben sie eine viel größere Reichweite und, wie das Experiment zeigen muß, u.U. eine bedeutend größere Wirkung.

Für die Berechnung der Frequenzen der Molekülschwingungen müssen wegen dieser Kräfte, die Moleküle als untereinander gekoppelte Oszillatoren aufgefaßt werden:

$$(18)\quad \ddot{q}_{ni} + \omega_o^2 q_{ni} + \sum_{mk} D_{ni,mk} q_{mk} = F_{ni}$$

q_{ni} ist die Normalkoordinate der i-ten Molekülschwingung in der n-ten Einheitszelle. ω_o ist die dazugehörige Eigenfrequenz. $D_{ni,mk}$ ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem i-ten Molekül in der n-ten Zelle und dem k-ten in der m-ten. Die F_{ni} stellen die Van-der-Waals-Kräfte dar.
Das Potential V der Kräfte F_{ni} wird in der üblichen Weise nach den Normalkoordinaten entwickelt:

$$(19)\quad F_{ni} = -\left(\frac{\partial V}{\partial q_{ni}}\right)_o - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{ni}^2}\right)_o q_{ni} - \sum_{mk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{ni}\partial q_{mk}}\right)_o q_{mk} - \cdots$$

Faßt man die entsprechenden Glieder mit q_{ni} und q_{mk} zusammen, so ergibt sich in zweiter Näherung aus Gl. (18):

$$(20)\quad \ddot{q}_{ni} + \left(\omega_o^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{ni}^2}\right)_o\right) q_{ni} + \sum_{mk} W_{ni,mk} q_{mk} = \left(\frac{\partial V}{\partial q_{ni}}\right)_o$$

In der Größe W sind dabei alle Glieder, welche von Dipol- und Van-der-Waals-Kräften herstammen, zusammengefaßt. Die Lösung dieser Differentialgleichung (vgl. /18/) lautet:

$$(21)\quad q_{ni} = q_{ni}^o + q_i \exp(ipn - i\omega t)$$

p ist eine Zahl, die vom Kristallgitter abhängt und diskrete Werte durchläuft. q_{ni}^o bedeutet eine konstante Verschiebung, die sich aus der inhomogenen Differentialgleichung (20) berechnet:

$$(22)\quad q_{ni}^o = -\left(\frac{\partial V}{\partial q_{ni}}\right)_o - \sum_{mk} W_{ni,mk} q_{mk} \quad / \left(\omega_o^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{ni}^2}\right)_o\right)$$

Es gibt bisher kein Experiment, das diese Verrückungen direkt gemessen hat.

Die Lösung der homogenen Gleichung (20) bringt für den Fall einer Einheitszelle mit zwei Molekülen eine Aufspaltung in zwei Frequenzen (vgl. /18/):

$$(23)\quad \omega^2 = \omega_o^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_{ni}^2}\right)_o + \sum_m W_{n1,m1} \exp(ip(m-n)) \pm \sum_m W_{n1,m2} \exp(ip(m-n))$$

Allgemein läßt sich zeigen, daß in einem Kristall eine Molekülschwingungsfrequenz in so viele Zweige aufspaltet, als die Elementarzelle des Kristalls Moleküle enthält. Die neuen Frequenzen liegen aber nicht in

gleichmäßigem Abstand neben der ursprünglichen, sondern um einen Betrag verschoben, der durch das zweite und dritte Glied in Gl. (23) bestimmt wird. Über die Größe der Verschiebung und Aufspaltung läßt sich nichts weiter aussagen, da die zwischenmolekularen Kräfte und die Dipolwechselwirkungen nicht näher bekannt sind. Wenn das letzte Glied der Gl. (23) nur eine Verschiebung von weniger als 5 cm^{-1} bewirkt, so ist es mit der hier benutzten Apparatur und den geringen Intensitäten nicht möglich, die Aufspaltung zu messen; dagegen kann u.U. eine Verschiebung des Schwerpunktes der ganzen Linie registriert werden.

DAVYDOV /18/ weist ferner darauf hin, daß Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nicht nur berücksichtigt werden müssen, wenn Infrarot- und Ramanfrequenzen zusammenfallen, sondern auch dann, wenn eine Ramanlinie nahe an einer IR-Linie liegt. (Was "nahe" bedeutet, kann allerdings bisher nur durch das Experiment entschieden werden.) In diesem Fall müssen Schwingungsgleichungen mit zwei Frequenzen ω_{o1} und ω_{o2} angesetzt und zu den Wechselwirkungen in diesen Schwingungsgleichungen ein Glied $\sum_{mk} D_{ni,mk} q_{mk}(2)$ hinzugefügt werden, wobei $q_{mk}(2)$ die Koordinate der Schwingung ω_{o2} ist. Entsprechend Gl. (23) ergeben sich auch hier Aufspaltungen für die Linien im Kristall, bzw. bei schwächerer Auflösung Verschiebungen des Linienschwerpunktes. Dieser Fall kann allerdings nur dann eintreten, wenn kein Alternativverbot zwischen Raman- und IR-Frequenzen besteht, da Schwingungen verschiedener Rassen nicht miteinander in Wechselwirkung treten können, da sie zueinander orthogonal sind. Nur im Fall der Anharmonizität kann diese Regel durchbrochen werden. Verschiebungen wären also in diesem Fall ein Maß für die Anharmonizität der Schwingungen, wobei allerdings auch hier wegen der komplizierten Zusammenhänge quantitative Angaben nicht möglich sind.

6.3.5. Aufhebung von Linienentartungen

Bei einem freien Molekül ist es möglich, daß die Frequenzen mehrerer Schwingungen zusammenfallen und als eine Linie im Spektrum erscheinen. Wird diese Entartung aufgehoben, so spaltet die ursprüngliche Linie auf und es erscheinen mehrere Linien nebeneinander, deren Intensitäten zusammengenommen die Intensität der ursprünglichen Linie ergeben müssen.

Vielfach wird als Grund für die Aufhebung dieser Entartung pauschal das Kristallfeld genannt (s. z.B. /35/, /40/, /51/). Doch wie im Abschnitt 5.4.2. näher dargelegt ist, beeinflußt das Kristallfeld im wesentlichen die Intensitäten, nicht aber die Frequenzen. Dies wird auch durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt: Nicht alle entarteten Frequenzen spalten im Kristall auf; so wird bei Chloroform keine Aufspaltung der entarteten Linien beobachtet, bei Benzol und Tetrachlorkohlenstoff jedoch nicht.

Andere Gründe scheinen für die Aufhebung der Entartung entscheidender zu sein. Einmal kann die Verschiebung q^{o}_{ni} (s. Gl.(22)) die Symmetrie des Moleküls soweit stören, daß die Entartung aufgehoben wird. Zweitens gelten für alle einzelnen entarteten Schwingungen verschiedene Wechselwirkungsglieder, so daß sich für jede einzelne Schwingung unterschiedliche Verschiebungen ergeben können, die zu einer Trennung der Linien führen.

6.4. Diskussion der Meßergebnisse

6.4.1. Naphthalin

Im Kristallpulverspektrum tritt die Linie 808 cm^{-1} auf, die im Flüssigkeitsspektrum fehlt. Diese Linie ist zugeordnet und kann nur wegen ihrer geringen Intensität in der Flüssigkeit nicht beobachtet werden. Damit konnten weder verbotene Linien noch Kristallgitterkombinationsschwingungen registriert werden.

Da Naphthalin ein Symmetriezentrum besitzt, treten Schwingungen, die im Ramaneffekt aktiv sind, im Infraroten nicht auf. Strenggenommen sind demnach keine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu erwarten.

Alle Wellenzahlverschiebungen sollen daher durch einfache zwischenmolekulare Kräfte bedingt sein. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Molekülen mit Symmetriezentrum (Benzol und Tetrachloräthylen) sind jedoch keine großen Verschiebungen beobachtet worden. Fünf Linien mit den größten Wellenzahlverschiebungen (zwischen 4,1 und 8,5 cm^{-1}) sind in der Tabelle 6.2.1. unterstrichen. In allen diesen fünf Fällen liegt aber in unmittelbarer Nähe (2 - 10 cm^{-1}) eine IR-Frequenz, was bei den übrigen Linien nicht der Fall ist. Eine quantitative Abschätzung des Abstandes, den die IR-Frequenzen von den Ramanfrequenzen haben sollten, damit die Verschiebung gering bleibt, ist allerdings schon aus dem Grund nicht möglich, weil die IR-Frequenzen nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die Ramanlinien gemessen sind. (Die Linien, die ebenfalls verhältnismäßig nah an IR-Frequenzen liegen (763 cm^{-1}, 948 cm^{-1}, 1245 und 1463 cm^{-1}), weisen alle Verschiebungen zwischen 2 und 3 cm^{-1} auf).

Diese Meßdaten lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß eine Kopplung zwischen den Schwingungen verschiedener Rassen, obwohl diese bei Harmonizität zueinander orthogonal sind, bestehen muß. Die Wellenzahlverschiebungen weisen demnach auf eine Anharmonizität der Schwingungen hin.

Bei allen übrigen Linien treten nur Verschiebungen von 1 bis 2 cm^{-1} auf. Sie dürften durch zwischenmolekulare Kräfte begründet sein.

6.4.2. Benzol

Da auch Benzol ein Symmetriezentrum besitzt und außerdem alle IR-Frequenzen weit von Ramanschwingungen entfernt liegen, entfällt ganz generell die Möglichkeit von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

Die Aufspaltung der entarteten Linien im Kristall wurde nicht beobachtet. (Da der Kristall vier Moleküle in der Elementarzelle enthält, müßte sich eine Aufspaltung in vier Linien ergeben.)

Da sich die Wellenzahlen von Benzol in beiden Phasen sehr genau messen lassen, wurden in der Flüssigkeit und im Festkörper jeweils zwei Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In der Flüssigkeit wurden im Temperaturintervall von 7° bis 30° C keine Frequenzverschiebungen registriert. Erst nach dem Übergang zum Festkörper übersteigen die Verschiebungen zum Teil die Fehlergrenzen. Die maximale Verschiebung bleibt unter 1 cm^{-1}.

Innerhalb der festen Phase sind bis - 180° wiederum keinerlei Veränderungen festzustellen.

6.4.3. Tetrachloräthylen

Tetrachloräthylen ist wie Naphthalin und Benzol ein Molekül mit Symmetriezentrum; wie bei Benzol kommen keine Koinzidenzen mit IR-Frequenzen vor. Das Experiment bestätigt die Erwartung, daß bis auf eine ungeklärte Ausnahme (236,5 cm^{-1}) keine Wellenzahlverschiebungen beim Phasenübergang vorkommen.

6.4.4. Tetrachlorkohlenstoff

Für diese Substanz gilt kein Alternativverbot. Die Schwingungen der Rasse F_2, die im Ramaneffekt auftreten, sind auch IR-aktiv. Die Verschiebungen sind etwa doppelt so groß wie bei Tetrachloräthylen und Benzol und überschreiten deutlich die Fehlergrenzen. Doch weisen sie bei weitem nicht die Größenordnung auf, die bei

Methylenchlorid und Chloroform auftreten. Auch wird keine Aufspaltung der ein- und zweifach entarteten Linien beobachtet.

Es treten also bei diesem Molekül Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf, die aber verhältnismäßig gering bleiben. Das kann nur an der hohen Symmetrie des Moleküls und des kubischen Kristallgitters liegen, wodurch die Wechselwirkungen wohl zu einem großen Teil kompensiert werden.

6.4.5. Methylenchlorid

Die großen Wellenzahlverschiebungen sind durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu erklären, da bei diesem Molekül ohne Symmetriezentrum Ramanfrequenzen auch IR-aktiv sind.

Die Linie 743 cm^{-1} spaltet im Kristall in zwei Linien mit unterschiedlicher Intensität (4,5 : 16) auf. Die Frequenz gehört keiner entarteten Schwingung an. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für jede Schwingung verschieden groß sind, kann es sein, daß für eine Schwingung das letzte Glied in der Gl. (23) so weit überwiegt, daß die Aufspaltung gemessen werden kann. (Es ist allerdings nicht bekannt, wieviele Moleküle in der Elementarzelle des Methylenchlorid-Kristalls enthalten sind.) Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß die verschobenen Linien nahezu symmetrisch zur ursprünglichen Linie liegen.

Andere Deutungsmöglichkeiten, etwa durch das Auftreten einer Kristallgitterkombinationsschwingung, lassen sich nicht näher begründen.

6.4.6. Chloroform

Die großen Wellenzahlverschiebungen bei Chloroform werden ebenfalls durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht. Sie sind in diesem Fall so groß, daß sämtliche entarteten Linien im Kristall aufspalten. Der Linienschwerpunkt verschiebt sich dabei (bis auf die Linie 1217 cm^{-1}) zu größeren Wellenzahlen. Doch sind quantitative Angaben wegen der Unbestimmtheit der Wechselwirkungen nicht möglich.

6.5. Zusammenfassung

Die Annahme von DAVYDOV /17/, daß die wesentlichen Wechselwirkungen im Kristall auf Dipol-Dipol-Kräften beruhen, wird durch die vorliegenden Messungen bestätigt.

Treten sie nicht auf, so liegen die Verschiebungen unter 1,5 cm^{-1}. Entartete Linien werden im Kristall dann nicht so weit getrennt, daß sie mit der benutzten Apparatur aufgelöst werden können.

Wellenzahlverschiebungen und Linienaufspaltungen durch Aufhebung der Entartung werden demnach nur bei Schwingungen meßbar, die auch im IR aktiv sind.

Am Beispiel von Naphthalin kann gezeigt werden, daß auch unmittelbar benachbarte Schwingungen aufeinander Einfluß haben; Ramanschwingungen im Kristall behalten nur dann die gleiche Frequenz wie in der Flüssigkeit, wenn die nächste IR-Frequenz weit genug - und das bedeutet nach dem bisherigen Erfahrungsmaterial wenigstens 10 cm^{-1} - von der untersuchten Ramanlinie entfernt ist.

7. Zusammenfassung

Die Untersuchungen über die Ramanspektren in flüssiger und fester Phase erstreckten sich auf die Messung absoluter Intensitätsänderungen, relativer Intensitätsverschiebungen beim Vergleich der Spektren in den beiden Phasen und Wellenzahlverschiebungen. Für jedes der drei Untersuchungsgebiete wurde eine eigene Meßmethode entwickelt, um die Unterschiede möglichst genau registrieren zu können.

Am Naphthalin wurde eine a b s o l u t e Intensitätssteigerung beim Übergang zur festen Phase nachgewiesen. Der Grund für diese Intensitätserhöhung kann in der Anisotropie des Kristalls liegen, die eine Änderung des erregenden Feldes bewirkt. Die Formeln, die das erregende Feld in der Flüssigkeit darstellen und die unter der Voraussetzung vollkommener Isotropie abgeleitet wurden, sind für Kristalle nicht mehr zulässig. Für eine vollständige Bestimmung der Ramanintensität ist nicht nur die Kenntnis des anisotropen Lorentzkoeffizienten, der das innere Feld bestimmt, notwendig, sondern auch seine Abhängigkeit von Kernkoordinaten. Da diese Kenntnis bisher fehlte, sind quantitative Aussagen über eine Intensitätssteigerung durch das erregende Feld nicht möglich.

Von sechs Substanzen - Naphthalin, Benzol, Tetrachloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Chloroform - wurden die Ramanspektren im flüssigen Zustand mit denen in fester Phase verglichen. Von siebzehn spektroskopierten Stoffen waren sie die einzigen, deren Kristallpulverspektren sich mit genügend großer Genauigkeit registrieren ließen, deren Zuordnungen nahezu vollständig gesichert sind und von denen wenigstens zum Teil Daten über ihre Kristallisationsart vorlagen.

Die Gründe für die Änderung der relativen Intensitäten beim Vergleich der Spektren in der festen zu denen in der flüssigen Phase liegen in dem frequenzabhängigen Temperaturverhalten, im Einfluß des inhomogenen Kristallfeldes und in der Kopplung der Moleküle im Kristall. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität läßt sich explizit angeben. Weiter läßt sich zeigen, daß wegen des inhomogenen Kristallfeldes Schwingungen derselben Rasse in gleicher Weise beeinflußt werden. Dieser Einfluß wird aber von einem zweiten überdeckt, der sich nicht näher erfassen läßt und daher rühren kann, daß die Moleküle im Kristall im Gegensatz zur Flüssigkeit so weit voneinander abhängig sind, daß ein neuer Ansatz für die Intensität notwendig wird.

Die Wellenzahlverschiebungen sind ein direktes Maß für die zwischenmolekularen Kräfte im Kristall. Da diese im einzelnen unbekannt sind, ist es nicht möglich, die Verschiebungen vorauszusagen. Es kann aber gezeigt werden, daß Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die größte Bedeutung haben, da bei Molekülen mit Symmetriezentrum, wo solche Wechselwirkungen nicht auftreten, die Verschiebungen sehr klein bleiben. Diese Behauptung muß allerdings noch eingeschränkt werden, da auch bei Molekülen mit Symmetriezentrum durch die unmittelbare Nachbarschaft von Infrarot- und Ramanfrequenzen Verschiebungen auftreten können. Wegen der Anharmonizität der Schwingungen scheint eine Kopplung dieser Schwingungen, die bei strenger Harmonizität zu einander orthogonal wären, möglich zu sein.

Diese Aussagen stützen sich auf die Messungen an den sechs, oben aufgezählten Substanzen und gelten daher nur für Molekülkristalle.

8. Literaturverzeichnis

/1/ Anderson, A. u. R. Savoie, J. Chem. Phys. 43, 3458 (1965)

/2/ Bacon, G.E., V. Curry u. S.A. Wilson, Proc. Roy. Soc. 279, 98 (1964)

/3/ Bazhulin, P.A., A.V. Rakov, A.A. Rhakimov, Opt. Spectr. 16, 554 (1964)

/4/ Bernstein, H.J. u. G. Allen, J. Opt. Soc. Am. 45, 237 (1955)

/5/ Bobowich, J.S. u. T.P. Tulub, Opt. Spectr. 9, 747 (1960)

/6/ Bobowich, J.S., Opt. a. Spectr. 11, 85 (1961)

/7/ Bobowich, J.S. u. J.A. Eidus, Opt. a. Spectr. 16, 232 (1964)

/8/ Bobrow, A.W. u. C.E. Sterin, Opt. a. Spectr. 17, 287 (1964)

/9/ Bobrow, A.W. u. C.E. Sterin, Opt. a. Spectr. 17, 337 (1964)

/10/ Born, M., Atomtheorie des festen Zustands, 2. Aufl. Leipzig 1923

/11/ Born, M. Handbuch der Physik, Vol. 24, p. 770 Julius Springer, Berlin, 1933

/12/ Born, M. u. K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford at the Clarendon Press 1956

/13/ Brandmüller, J. u. H. Moser, Einführung in die Ramanspektroskopie, Steinkopff Verlag Darmstadt 1962

/14/ Brandmüller, J. u. H.W. Schrötter, Z. f. Physik 149, 131 (1957)

/15/ Cowley, R.A., Proc. Phys. Soc. 84, 281 (1964)

/16/ Craig, N.C. u. J. Overend, Spectr. Acta 20, 1561(1964)

/17/ Dahl, A. u. J.C. Trowbridge, Inorg.Chem. 2, 654 (1963)

/18/ Davydov, A.S., Theory of Molecular Excitons, McGraw Hill, New York 1962

/19/ Devlin, P. u. J. Overend, B. Crawford,
Spectr. Acta 20, 23 (1964)
/20/ Dexter, D.L., Solid State Physics, Adv. in Res.
a. Appl., Seitz, Fr. a. D. Turnbull (eds.)
Vol6., pp. 361-363; Acad. Press, New York 1958
/21/ Eckardt, G. u. W.G. Wagner, J.Mol.Spectr. 19,407(1966)
/22/ Evans, J.C. u. H.J. Bernstein, Canad. J. Chem.
34, 1127 (1956)
/23/ Ewald, P., Ann. Phys., 49, 1 (1916)
/24/ Ferraro, J.R. u. J.S. Ziomek, u. K. Puckett,
Rev. Sci. Instr. 35, 754 (1964)
/25/ Ferraro, J.R., Spectr. Acta, 20, 901 (1964)
/26/ Frühling, A.J., Phys. Radium, 9, 88 (1948)
/27/ Gee, A.R. u. D.C. O'Shea, Rev. Sc. Instr. of Techn.
Pasadena of Calif. 91109 (1966)
/28/ Gandini, F. Diplomarbeit, Univ. München, 1965
/29/ Harrison, H., Wavelength Tables, New York 1939
/30/ Haug, A., Theoretische Festkörperphysik I,
Franz Deuticke Verlag, Wien 1964
/31/ Hofmann, W., Dissertation, Univ. München 1963
/32/ Heintz, G. u. A. Simon, Z. phys. Chem. 216, 67 (1961)
/33/ Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular
Structure, II. Infrared and Raman Spectra
of Polyatomic Molecules
D.Van Nostrand Company 1964
/34/ Illinger, K.H., J. Molec. Spectr. 15, 440 (1965)
/35/ Ito, M., J. chem. Phys. 40, 3128 (1964)
/36/ Ito, M., J. chem. Phys. 41, 842 (1964)
/37/ Ito, M., J. chem. Phys. 41, 1255 (1964)
/38/ Ito, M., J. chem. Phys. 41, 2842 (1964)
/39/ Ito, M., J. chem. Phys. 42, 815 (1965)
/40/ Ito, M., Spectr. Acta 21, 731 (1965)
/41/ Ito, M., Spectr. Acta 21, 2063 (1965)
/42/ Ito, M., u. T. Shigeoka, Spectr. Acta 22, 1029 (1966)
/43/ Ivanov, E.N. u. K.A. Valiev, Opt. a. Spectr.
17, 499 (1964)
/44/ Kovner, M.A., Dokl.Akad.Nauk. USSR 91, 499 (1959)

/45/ Krainov, E.P., Opt. Spectr. 16, 415 (1964)
/46/ Kriegsmann, H., Abh.Dtsch.Akad.Wiss. Berlin Nr.6,1964
/47/ Kruchinsky, L.L. u. P. Shorygin, On the Theory of the Intensities of Raman Lines, Opt. Spectr. 11, 12 (1961)
/48/ Krushinsky, L. u. P. Shorygin, Opt. Spectr. 11, 80 (1961)
/49/ Krushinsky, L., Opt. Spectr. 14, 406 (1963)
/50/ Krushinsky, L., Opt. Spectr. 15, 406 (1963)
/51/ Krushinsky, L., Opt. Spectr. 16, 15 (1964)
/52/ Landolt-Börnstein, Physikalisch Chemische Tabellen II. Bd., 8. Teil 1962
/53/ Landsberg, G. u. L. Mandelstam, Z.f.Physik 60, 364 (1930)
/54/ Leberknight, C.E., Phys. Rev. 43, 907 (1933)
/55/ Loudon, R., Adv. in Phys. 13, 423 (1964)
/56/ Luther, H., Z. Elektrochem. 59, 1008 (1955)
/57/ Luther, H. u. J. Drewitz, Z. Elektrochem. 66,546(1962)
/58/ Maklakov, L.A. u. V.N. Nikitin u. A.V. Puzhina, Opt. Spectr. 15, 178 (1963)
/59/ Maklakov, L., Opt. Spectr. 15, 445 (1963)
/60/ Mandelstam, L., G. Landsberg, M. Leontowitsch, Z.f.Phys. 60, 334 (1930)
/61/ Marrinan, H.J. u. N. Sheppard, Opt.Soc.Amer. 44, 815 (1954)
/62/ Miller, F., O. Sala, P. Devlin, J. Overend, E. Lippert, W. Lüder, H. Moser u. J. Varchmin, Spectr. Acta 20, 1233 (1964)
/63/ Mikhailov, G.V., Res. Mol. Spectr. 27, 149 (1965)
/64/ Mirone, P., Spectr. Acta 22, 1897 (1966)
/65/ Mitra, S. u. H.D. Bernstein, Canad. J. Chem. 37, 553 (1959)
/66/ Mizushima, M. u. I. Ichishima, J. Chem. Phys. 18, 1686 (1950)
/67/ Moser, H. u. D. Stieler, Z. Angew. Phys. 12, 280 (1960)

/68/ Moser, H. u. J. Varchmin, Z.Angew.Phys. 17,392 (1964)
/69/ Mulser, P., Diplomarbeit, Univ. München 1965
/70/ Mueller, H., Phys. Rev. 47, 947 (1935)
/71/ Mueller, H., Phys. Rev. 50, 547 (1936)
/72/ Neson, D.C. u. W.N. Mitchel, Anal. Che. 36,555 (1964)
/73/ Onsager, L., J. Amer. Soc. 58, 1486 (1936)
/74/ Ornstein, L.S., Physica 3, 561 (1936)
/75/ Ovander, L.N., Sov. Phys. Solid State, 3, 1737 (1962)
/76/ Perzl, F., Diplomarbeit, München 1966
/77/ Pivovarov, V.M., Opt. Spectr. 6, 60 (1959)
/78/ Placzek, G., Rayleigh-Streuung und Ramaneffekt,
Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil II
Leipzig 1934
/79/ Polo, S.R. u. W. Wilson, J.Chem.Phys. 23, 12 (1955)
/80/ Rakov, A.V., Opt. Spectr. 10, 377 (1961)
/81/ Rakov, A.V., Opt. Spectr. 10, 713 (1961)
/82/ Rea, D.G., J. Opt. Spectr. Am. 49, 90 (1959)
/83/ Rohmann, W., mdl. Mitt., Ramankolloquium,
Magdeburg 1966
/84/ Schrader, B., F. Nerdel u. G. Krecze,
Z. phys. Chem. 12, 132 (1957)
/85/ Schmid, E.W., Z. Elektrchem. 62, 1005 (1958)
/86/ Schrötter, H.W. u. H.J. Bernstein, J. Mol. Spectr.
7, 406 (1961)
/87/ Schrötter, H.W., u.H.J. Bernstein, Mol. Spectr.
121 (1964)
/88/ Sokolovskaya, A.I. u. P.A. Bazhulin, Nachtr.Akad.Wiss.
USSR.Ser.22, 1068 (1958)
/89/ Sokolovskaya, A.I., Opt. Spectr. 9, 478 (1960)
/90/ Sokolovskaya, A.I., Opt. Spectr. 11, 259 (1961)
/91/ Sokolovskaya, A.I., Res.Mol. Spectr. 27, 61 (1965)
/92/ Strishevsky, V., Sov.Phys.Solid State 3, 2141 (1962)
/93/ Swenson, C.A. u. W.B. Person, J.Chem. Phys.
31, 1324 (1959)
/94/ Tamm, I., Z.f.Physik 60, 345 (1930)
/95/ Timmermans, A., Physico chemical constants
Masson et Cie, Paris 1953

/96/ Tulub, T.P. u. J.A. Bobowich, Opt.Spectr. 14,306 (1963)
/97/ Van Santen, J.H. u. W. Opechowski, Physica 14, 545 (1948)
/98/ Venkateswarlu, K. u. S. Jagathesan, Acta phys. austr. 19, 105 (1965)
/99/ Vratny, F. u. R.B. Fischr , Appl.Spectr. 14, 76 (1960)
/100/ Walrafen, G., Phys. Rev. 40, 911 (1964)
/101/ Walrafen, G., J. Chem. Phys. 43, 479 (1964)
/102/ Weber, U., Dissertation, Univ. München 1965
/103/ Welsh, S., Canad. J. Phys. 30, 577 (1952)
/104/ Woodward, L.A. u. J.H.B. George, Nature, 67, 193(1951)
/105/ Wykoff, R., Crystal Structure, Interscience Publishers, New York 1960
/106/ International Critical Tables, McGraw-Hill Book Company, New York 1926
/107/ Tables of Interatomic distances and configurations in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, Chem. Soc. London 1958

Es sei hiermit Herrn Prof. A. Faessler mein Dank für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Physikalischen Instituts ausgesprochen.

Für die finanzielle Förderung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Moser danke ich herzlich für die Anregung und Ratschläge zu dieser Arbeit.

Lebenslauf

Ich bin am 26. 11. 1937 in Groß-Karzenburg in Pommern als drittes von fünf Kindern des Lehrers Karl Varchmin und seiner Ehefrau Käte, geb. Schneider, geboren.

1944 besuchte ich zuerst eine Grundschule in Köslin, von wo wir ein Jahr später von den Russen vertrieben wurden. Nach kurzer Unterbrechung setzte ich den Schulbesuch in Brackwede bei Bielefeld fort. 1957 legte ich nach neunjähriger Oberschulzeit am Bielefelder Humanistischen Gymnasium die Reifeprüfung ab und begann im gleichen Jahr das Studium der Physik an der Universität in Münster. Nach zwei Semestern setzte ich mein Studium an der Universität in München fort, wo ich im Wintersemester 1959 mein Vordiplom bestand. Seit dem Sommersemester 1961 arbeitete ich am I. Physikalischen Institut an meiner Diplomarbeit (Bestimmung von relativen korrigierten Streukoeffizienten an Ramanlinien von Kristallpulvern), die ich 1963 abschloß. Am gleichen Institut begann ich anschließend meine Doktorarbeit.